

# **TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

## **FAKULTA STROJNÍ**

**Katedra materiálů**

**Studijní program:** M 2301 Strojní inženýrství  
**Obor:** 2303 T002 Strojírenská technologie  
**Zaměření:** Materiálové inženýrství

**Vlastnosti vláken pro biodegradovatelné kompozity**  
**Fiber`s properties of biodegradable composite materials**  
**Die Fasereigenschaften von biologischabbaubaren**  
**Verbundwerkstoffe**

Číslo diplomové práce 218

**Soňa Kaplanová**

**Vedoucí diplomové práce:** doc. Ing. Karel Dad'ourek, CSc.  
**Konzultant diplomové práce:** Ing. Dora Kroisová, Ph.D.

**Rozsah práce a příloh**

**Počet stran:** 86  
**Počet tabulek:** 13  
**Počet obrázků:** 31  
**Počet grafů** 8  
**Počet příloh:** 3

**V Liberci, 26.května 2006**

## **Prohlášení**

**Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.**

**Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.**

**Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.**

**Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.**

**Datum: 26. května 2006**

**Podpis: Soňa Kaplanová**

## **Poděkování**

**Na tomto místě bych ráda poděkovala:**

**Doc. Ing. Karlu Dad'ourkovi, CSc. a Ing. Doře Kroisové, Ph.D. za podnětné připomínky a odborné vedení při vypracování diplomové práce.**

**Doc. RNDr. Františku Lednickému, CSc. za pomoc a poskytnutí informací o světelné a rastrovací elektronové mikroskopii vzorků.**

**Ing. Ladislavu Žabkovi za vstřícný přístup a poskytnutí měřících přístrojů ve firmě Cadence Innovation k.s. v Liberci.**

# **TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

## **FAKULTA STROJNÍ**

### **Katedra materiálů**

**Hálkova 6, 461 17 Liberec 1**

**Tel.: 48 535 3236, fax: 48 535 3535**

## **ANOTACE**

<b>Jméno:</b>	<b>Soňa Kaplanová</b>
<b>Fakulta:</b>	<b>Strojní – Katedra materiálu</b>
<b>Obor:</b>	<b>Strojírenská technologie</b>
<b>Zaměření:</b>	<b>Materiálové inženýrství</b>
<b>Zadání diplomové práce:</b>	<b>Vlastnosti vláken pro biodegradovatelné kompozity</b>
<b>Číslo diplomové práce</b>	<b>218</b>
<b>Vedoucí diplomové práce:</b>	<b>doc. Ing. Karel Daďourek, CSc.</b>
<b>Konzultant diplomové práce:</b>	<b>Ing. Dora Kroisová, Ph.D.</b>

Předmětem této diplomové práce je studium vlastností vláken pro biodegradovatelné kompozity, posouzení vhodnosti jednotlivých výpočtových modelů k určení hodnot pevnosti a Youngova modulu celulózových vláken v těchto kompozitech a zhodnocení chování celulózových vláken v polymerní matici.

V teoretické části je popsána problematika biodegradace plastů. Zvláštní pozornost je věnována podrobné charakteristice celulózy a polyvinylalkoholu. Dále úvodní část pojednává o vláknových kompozitech a poskytuje teoretické základy výpočtových modelů podle Voigta, Reusse a Halpin-Tsaie, které se používají k výpočtu mechanických vlastností kompozitních materiálů.

Experimentální část popisuje výrobu kompozitního materiálu z celulózové kaše a polyvinylakoholu, přípravu zkušebních těles pro zkoušku tahem, měření závislosti napětí a deformace, preparaci vzorků pro mikroskopické hodnocení a výpočtové modely platné pro kompozity s vlákny náhodně orientovanými v rovině. V této části jsou také prezentovány výsledky mechanických měření a mikroskopického pozorování, jakož i postupy pro výpočet hodnot pevnosti v tahu a Youngova modulu celulózových vláken. Další hodnocení výsledků je provedeno v diskusní části.

### **Klíčová slova**

Celulóza, polyvinylakohol, biopolymer, celulózové vlákno, náhodně orientovaný kompozit, vláknový kompozitní materiál, biodegradace, zkouška tahem, mez pevnosti v tahu, modul pružnosti, plasticita, Voigt, Reuss, Halpin-Tsai, viskoelastické chování.

# **TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC**

## **FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING**

**Department of material science**

**Hálkova 6, 461 17 Liberec 1**

**Tel.: 48 535 3236, fax: 48 535 3535**

### **ANNOTATION**

**Name:** Soňa Kaplanová  
**Faculty:** Mechanical – Department of material science  
**Discipline:** Engineering technology  
**Direction:** Material engineering  
**Theme of thesis:** Fiber`s properties of biodegradable composite materials  
**Number of thesis:** 218  
**Supervisor:** doc. Ing. Karel Dad'ourek, CSc.  
**Consultant:** Ing. Dora Kroisová, Ph.D.

The emphasis of this diploma work is the survey of the characteristics of biodegradable fibres of composite materials, examination of availability several calculation models to determination strength and Young's modulus of cellulose fibres and evaluation of behaviour the cellulose fibres inside polymer matrix.

The problem of the biodegradation of polymers is described in the theoretical chapter. A cellulose and polyvinyl alcohol as materials are widely described. Furthermore, the fibrous composites are expatiated and this part includes the theoretical application bases of the calculation models according to Voigt, Reuss and Halpin-Tsai, which are used for the calculation of the mechanical properties of composite materials.

In experimental part is described preparation of composite material from wood pulp and polyvinyl alcohol, specimen's forewinning for tensile test, stress-strain measurement, specimen's preparation for microscopy and calculation models that for composite materials with random oriented fibres. Moreover, the results of the tension test and the microscopic analysis, as well as the calculated values for the strength and the elasticity modulus of wood pulp fibers are presented.

## **Keywords**

Cellulose, polyvinyl alcohol, biopolymer, cellulose fiber, random oriented composite, composite materials with fibres, biodegradation, stress-strain test, tensile strength, tensile modulus, plasticity, Voigt, Reuss, Halpin-Tsai, viscoelastic behaviour.

# **TECHNISCHE UNIVERSITÄT LIBEREC**

## **FAKULTÄT MASCHINENBAU**

### **Werkstoffwissenschaften**

**Hálkova 6, 461 17 Liberec 1**

**Tel.: 48 535 3236, fax: 48 535 3535**

## **ANNOTATION**

**Name:** Soňa Kaplanová  
**Fakultät:** Maschinenbau  
**Fachbereich:** Technologie  
**Fachrichtung:** Werkstoffwissenschaften  
**Diplomarbeitsthema:** Fasereigenschaften von biologischabbaubaren  
Verbundwerkstoffe  
**Diplomarbeitnummer:** 218  
**Diplomleiter:** doc. Ing. Karel Daďourek, CSc.  
**Mentor:** Ing. Dora Kroisová, Ph.D.

Die Schwerpunkte dieser Diplomarbeit sind die Untersuchung der Fasereigenschaften von biologischabbaubaren Verbundwerkstoffe, die Beurteilung der Eignung von einzelnen Berechnungsmodellen zur Feststellung der Festigkeit und des Elastizitätsmoduls von Zellulosefasern und die Einschätzung des Verhalten dieser in der Polymermatrix.

Im Theorieteil ist die Problematik der Biodegradierbarkeit von Polymeren beschrieben. Eine besondere Aufmerksamkeit ist der genauen Charakteristik von Zellulose und Polyvinylalkohol gewidmet. Des Weiteren werden Faserverbundwerkstoffe und theoretische Grundlagen der Berechnungsmodelle nach



Voigt, Reuss und Halpin-Tsai, die zur Auswertung der mechanischen Werkstoffeigenschaften dienen, behandelt.

Der Experimententeil beschreibt die Materialherstellung aus Polyvinylalkohol und Zellulosepulp, die Vorbereitung des Probestückes, den Zugversuch, die Präparation der Proben für die anschließende Mikroskopie und die Berechnung von Verbundwerkstoffen mit in einer Ebene zufällig orientierten Fasern. Außerdem werden die Ergebnisse des Zugversuches und der mikroskopischen Untersuchung, sowie die berechneten Werte für die Festigkeit und den Elastizitätsmodul von Zellulosefasern präsentiert.

## **Schlagwörter**

Zellulose, Polyvinylalkohol, Biopolymer, Zellulosefaser, zufällig orientierte Verbundwerkstoffen, Faserverbundwerkstoff, biologisch abbaubar, Zugversuch, Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul, Dehnung, Voigt, Reuss, Halpin-Tsai, viskoelastisches Verhalten.

## Seznam použitých zkratek

d	průměr vlákna [mm]
E <sub>c</sub>	modul pružnosti kompozitu [MPa]
E <sub>f</sub>	modul pružnosti vlákna [MPa]
E <sub>L</sub>	podélný modul kompozitu s náhodně orientovanými vlákny v rovině [MPa]
E <sub>m</sub>	modul pružnosti matrice [MPa]
E <sub>N</sub>	modul pružnosti kompozitu s náhodně orientovanými vlákny v rovině [MPa]
E <sub>T</sub>	příčný modul kompozitu s náhodně orientovanými vlákny v rovině [MPa]
F <sub>c</sub>	zatížení kompozitu [N]
F <sub>f</sub>	síla přenášená vlákny [N]
F <sub>m</sub>	síla přenášená matricí [N]
F <sub>max</sub>	maximální zatížení materiálu [N]
l <sub>cr</sub>	kritická délka vlákna [mm]
m <sub>f</sub>	hmotnost vláken [g]
PVA	polyvinylalkohol
s(x)	směrodatná odchylka vypočtená ze vztahu: $s(x) = \left( \frac{1}{1-n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right)^{1/2}$
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
V <sub>celk</sub>	celkový objem kompozitu [mm <sup>3</sup> ]
v <sub>f</sub>	objemový podíl vláken v kompozitu [-]
V <sub>f</sub>	objem vláken v kompozitu [mm <sup>3</sup> ]
v <sub>m</sub>	objemový podíl matrice v kompozitu [-]
V <sub>m</sub>	objem matrice v kompozitu [mm <sup>3</sup> ]
v <sub>pór</sub>	objemový podíl pórů a bublin v kompozitu [-]
$\bar{x}$	průměrná hodnota vypočtená ze vztahu: $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$
Δl <sub>c</sub>	prodloužení kompozitu [mm]
Δl <sub>f</sub>	prodloužení vláken [mm]
Δl <sub>m</sub>	prodloužení matrice [mm]

$\varepsilon_c$	poměrné prodloužení kompozitu [-]
$\varepsilon_f$	poměrné prodloužení vláken [-]
$\varepsilon_m$	poměrné prodloužení matrice [-]
$\varepsilon_{\max}$	maximální deformace materiálu [-]
$\xi$	míra vyztužení kompozitu [-]
$\sigma_c$	mez pevnosti kompozitu [MPa]
$\sigma_f$	mez pevnosti vlákna [MPa]
$\sigma_m$	mez pevnosti matrice [MPa]
$\sigma_{\max}$	mez pevnosti materiálu [MPa]
$\sigma_N$	mez pevnosti kompozitu s náhodně orientovanými vlákny v rovině [MPa]
$\tau_m$	napětí na mezi kluzu ve smyku matrice [MPa]
$\tau_m$	maximální smykové napětí v matrici [MPa]
$\tau_{\max}$	maximální smykové napětí materiálu [MPa]

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	16
<b>2</b>	<b>Teoretická část</b>	17
2.1	Mechanické vlastnosti nanokompozitů	17
2.2	Biodegradace – plasty se zkrácenou životností	17
2.3	Celulóza	18
2.3.1	Všeobecně o celulóze	18
2.3.2	Přírodní polymer	19
2.3.3	Krystalická stavba	21
2.4	Nadmolekulární struktura celulózy	25
2.4.1.1	Střední lamela	26
2.4.1.2	Primární buněčná stěna	27
2.4.1.3	Sekundární buněčná stěna	27
2.4.1.4	Terciární buněčná vrstva	28
2.4.1.5	Orientace fibril v lamelách	28
2.4.2	Sorpce vlhkosti celulórou	29
2.4.3	Výroba vlákniny	30
2.4.3.1	Mlecí metoda	30
2.4.3.2	Chemická metoda	31
2.5	Polyvinylalkohol	32
2.5.1	Historie polyvinylalkoholu	32
2.5.2	Výroba polyvinylalkoholu	32
2.5.3	Druhy a charakteristické parametry PVA	33
2.5.4	Fyzikální vlastnosti	34
2.5.5	Emulgační schopnost	35
2.5.6	Přilnavost	36
2.5.7	Působení rozpouštědel	36
2.5.7.1	Základní princip rozpustnosti polyvinylalkoholů ve vodě	37
2.5.7.2	Další rozpouštědla	38
2.5.7.3	Přísady pro dosažení nerozpustnosti	38
2.5.8	Odolnost proti světlu	39

2.5.9	Oblasti použití polyvinylalkoholů.....	39
2.5.9.1	Textilní průmysl .....	39
2.5.9.2	Papírenský průmysl.....	40
2.5.9.3	Výroba lepidel .....	40
2.5.9.4	Výroba fólií .....	40
2.6	Vláknové kompozity .....	41
2.6.1	Definice a základní charakteristiky kompozitních materiálů.....	41
2.6.2	Kompozitní materiál s nespojitými vlákny .....	42
2.6.3	Teorie přenosu napětí.....	43
2.6.4	Mikromechanika vláknových kompozitů .....	44
2.6.5	Viskoelastické chování .....	50
<b>3</b>	<b>Experimentální část .....</b>	<b>53</b>
3.1	Materiál .....	53
3.2	Příprava zkušebního tělesa.....	54
3.3	Měření rozměrů zkušebních těles .....	55
3.4	Zkouška tahem .....	56
3.4.1	Principy měření.....	56
3.4.2	Výsledky měření .....	59
3.5	Mikroskopie .....	61
3.5.1	Principy měření.....	61
3.5.2	Výsledky měření .....	62
3.6	Výpočty.....	65
3.6.1	Kritická délka vlákna .....	65
3.6.2	Objemové podíly složek kompozitních materiálů .....	67
3.6.3	Modul pružnosti vláken .....	68
3.6.3.1	Výpočtový model podle Halpin-Tsaie .....	68
3.6.3.2	Výpočtový model podle Voigta v kombinaci s modelem Halpin-Tsaie ..	70
3.6.3.3	Výpočtový model podle Reusse v kombinaci s modelem Halpin-Tsaie ..	71
3.6.3.4	Výpočtový model podle Reusse v kombinaci s modelem Voigta.....	72
3.6.3.5	Pevnost vlákna .....	73
<b>4</b>	<b>Diskuze výsledků.....</b>	<b>76</b>
4.1	Tahová zkouška.....	76

4.2	Mikroskopie .....	78
4.3	Modul pružnosti celulóзовých vláken .....	78
4.4	Pevnost celulóзовých vláken .....	79
<b>5</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>81</b>
<b>6</b>	<b>Seznam použité literatury .....</b>	<b>82</b>
<b>7</b>	<b>Seznam příloh.....</b>	<b>86</b>

# 1 Úvod

V posledních letech se řada výzkumných pracovišť zabývá skupinou nových materiálů s označením zelené kompozitní materiály. Tyto materiály jsou vytvořeny z přírodních rostlinných vláken spojených biopolymery. Z historického pohledu lze tvrdit, že se nejedná o zcela nový objev. Inspirací nám mohou být primitivní cihly a zdi ze směsi bláta nebo cihlářské hlíny a slámy, které využívaly naši předci již od dob starověku až do současnosti.

Vlákna syntetického původu (například vlákna skelná), často používaná jako výztuž polymerních matric, jsou značně rozšířená. Avšak recyklovatelnost těchto kompozitních systémů naráží na mnoho problémů vzhledem k rozdílné chemické podstatě matrice a plniva. Velká přednost biopolymerů vyztužených přírodními vlákny je především ve snadném biologickém rozkladu. Kompostování biologicky rozložitelných materiálů může přinést řadu výhod, jako například zlevnění recyklačního řetězce, snížení objemu spalovaného odpadu a tím i snížení rizika uvolňování škodlivin při spalování do ovzduší.

Hlavní výhodou využití vyztužujících vláken v polymerní matrici je dosažení vyšších hodnot mechanických parametrů výsledného materiálu. Kompozity s polymerní matricí odolávají nejen vysokým hodnotám mechanického napětí, ale i nepříznivým způsobům zatěžování, jako je např. dynamické namáhání. Na mezifázových rozhraních se uplatňují různé způsoby pohlcování a rozptylování energie. U vláknových kompozitů se velká část energie na deformaci materiálu spotřebuje při rozrušování adhezního spojení mezi vyztužujícími vlákny z matricí.

Nevýhodou biologicky rozložitelných plastů je zatím jejich cena, která je vyšší než v případě běžných materiálů. Ale pokud se novým materiálům dostane příznivého přijetí a následně se zvýší objem jejich výroby, lze očekávat pokles jejich ceny.

K tomu, aby se „zelené“ kompozitní materiály vyrovnaly ostatním vláknovým kompozitům, zbývá urazit ještě značný kus cesty. Je nutné dořešit technologii výroby těchto materiálů a soustředit se na snížení navlhavosti a zvýšení odolnosti proti vodě.

## **2 Teoretická část**

### **2.1 Mechanické vlastnosti nanokompozitů**

V současné době se řada výzkumných pracovišť pokouší připravit nanokompozity ze syntetických (organických i neorganických) materiálů, jako jsou např. uhlíkové nanotrubičky, kovová nanovlákná a nebo keramické částičky. Přesto mnoho z těchto kompozitů nedosahuje mechanických vlastností, které by byly významně lepší než vlastnosti standardních kompozitů, což může být pravděpodobně způsobeno nedostatečnými vazbami mezi vláknem a matricí.

Stěny primárních rostlinných buněk lze označit jako přírodní nanokompozit, neboť se každá stěna skládá z celulóзовých vláken o průměru 10 až 20 nm, které jsou uloženy v matrici z hemicelulózy a pektinu. Tato vlákna v živém organismu dosahují tuhosti až 130 GPa a jejich pevnost může být až k 5 GPa. Přírodní vláknový nanokompozit může vykazat velmi dobrou adhezi k matrici, jelikož tato vlákna během evoluce byla „konstruována“ tak, aby mohla vzájemným působením s ostatními materiály tvořit vyšší uspořádané struktury. Celulózová vlákna mají na svém povrchu OH-skupiny, které mohou tvořit kovalentní vazby s matricí. Teoreticky lze očekávat, že náhodně orientovaný vláknitý kompozit může vykazat tuhost až do 30 GPa a pevnost okolo 300 MPa [1, 23].

### **2.2 Biodegradace – plasty se zkrácenou životností**

V současné době jsou pro výrobu obalů stále častěji využívány plastické hmoty, které se vyznačují vhodnými vlastnostmi i technologickými parametry. Negativní vlastností těchto hmot je kromě vyčerpávání fosilních zdrojů jejich dlouhá doba rozkladu. Z tohoto důvodu se stále častěji klade důraz na výrobu obalového materiálu z takových plastů, které se díky svému složení nebo za pomoci vhodných aditiv rychleji rozkládají. Vzhledem ke své době rozkladu je můžeme definovat souhrnným názvem „Plasty se zkrácenou životností“. U těchto materiálů je nutné garantovat, aby jejich snadná

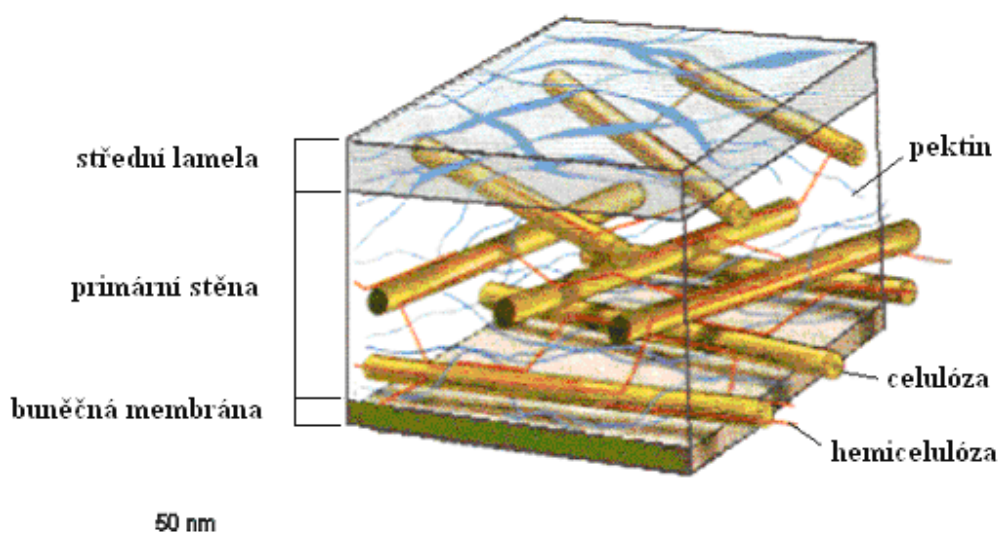


rozložitelnost neovlivňovala funkční vlastnosti výrobku. Veškeré makromolekulární látky přírodní, ale i chemicky syntetizované, mají ve struktuře určité množství aktivních skupin. Za působení degradačních dějů v plastických hmotách dochází ke změnám především na těchto aktivních skupinách, avšak může dojít i ke štěpení polymerních vazeb v makromolekulách. Tyto změny mohou být vyvolány fyzikálními, biologickými a chemickými změnami nebo jejich kombinací. Důležitým cílem vývoje výrobků na bázi plastů se zkrácenou životností jsou smysluplné oblasti jejich využití, jako například v zemědělství, ve zdravotnictví, pro obalové materiály a všude tam, kde lze jejich dobu odbourávání využít jako ekologické nebo ekonomické výhody. Mezi tyto plasty řadíme například polyvinylalkohol, získaný syntézou z fosilních zdrojů nebo deriváty celulózy přírodního původu [2].

## **2.3 Celulóza**

### **2.3.1 Všeobecně o celulóze**

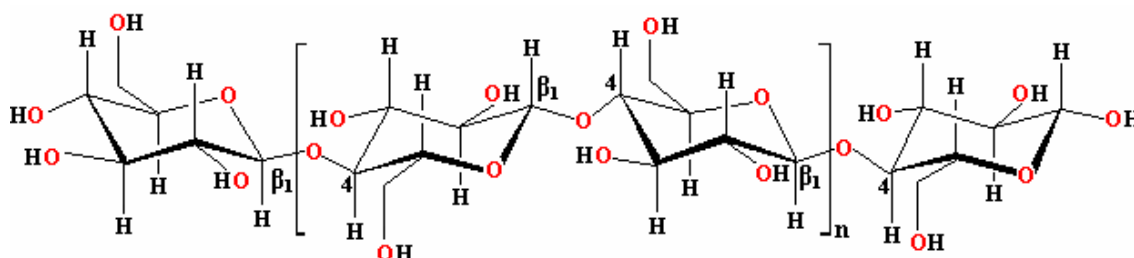
Celulóza, nejrozšířenější organická látka na Zemi, je hlavním stavebním prvkem rostlin a podílí se i na výstavbě buněčných stěn mikroorganismů (odtud její název, cellula = buňka). V přírodě se celulóza ve většině případů vyskytuje ve spojení s hemicelulózou, ligninem a pektinem, čímž tvoří spolu s nimi kompozitní materiál (obr. 2.1). Například ve dřevě je celulóza, lignin a hemicelulóza v poměru 9 : 6 : 5, za prakticky čistou celulózu jsou považována vlákna ze semen bavlny (obsahuje přes 99% celulózy). Ve vodě se celulóza nerozpouští. V průmyslovém měřítku se celulóza převážně přeměňuje pomocí chemických procesů na umělou celulózu (viskózu), která dále slouží jako výchozí materiál pro výrobu nitrátů celulózy (tzv. nitrocelulózy) a acetátů celulózy (tzv. acetátového hedvábí). Celulóza je hlavní živinou býložravců, kteří ji umějí zpracovat [3, 4, 5].



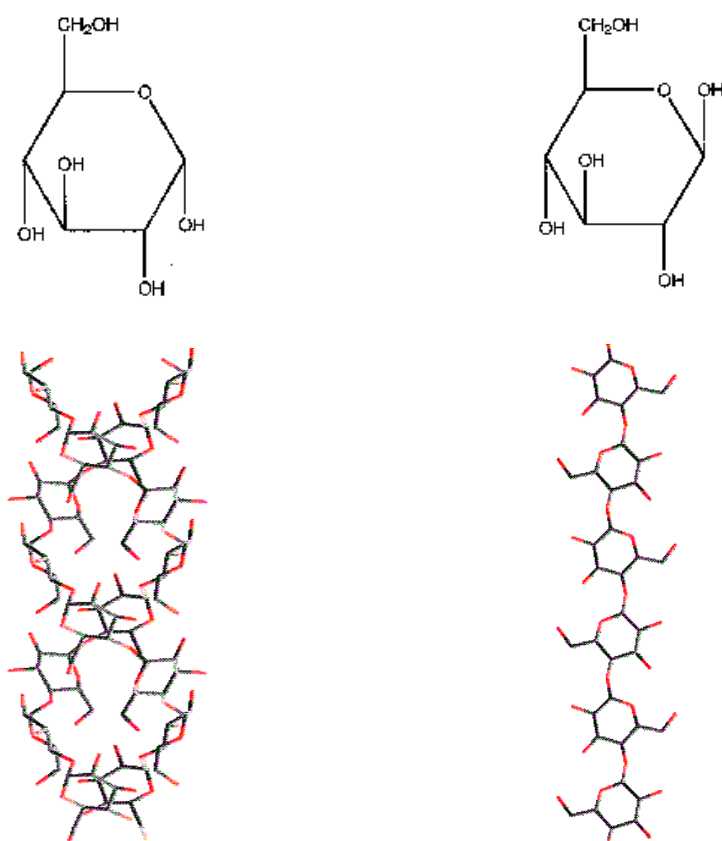
Obr. 2.1. Model stavby primární buněčné stěny [4].

### 2.3.2 Přírodní polymer

Celulóza je nejčastěji se vyskytující přírodní polymer, její elementární složení je 50 % uhlíku, 6 % vodíku a 43 % kyslíku [9]. Celulóza je tvořena dlouhými řetězci  $\beta$ -(1,4)-D-glukózových jednotek. Její vláknité nerozvětvené makromolekuly mohou být složeny z 2000 až 14 000 glukózových zbytků, vázaných  $\beta$ -1,4-glykosidickou vazbou [5]. Na základě této vazby jsou glukózové jednotky vzájemně pootočené o  $180^\circ$  (obr. 2.2). Spojením těchto dvou základních článků vzniká stavební jednotka disacharid, která oproti vazbě  $\alpha$ -1,4, vyskytující se u škrobu, nevytváří šroubovici (obr. 2.3). Vazba  $\alpha$  vykazuje mírně vyšší pružnost než u lineárně uspořádané židličkové struktury [3 – 5, 7].



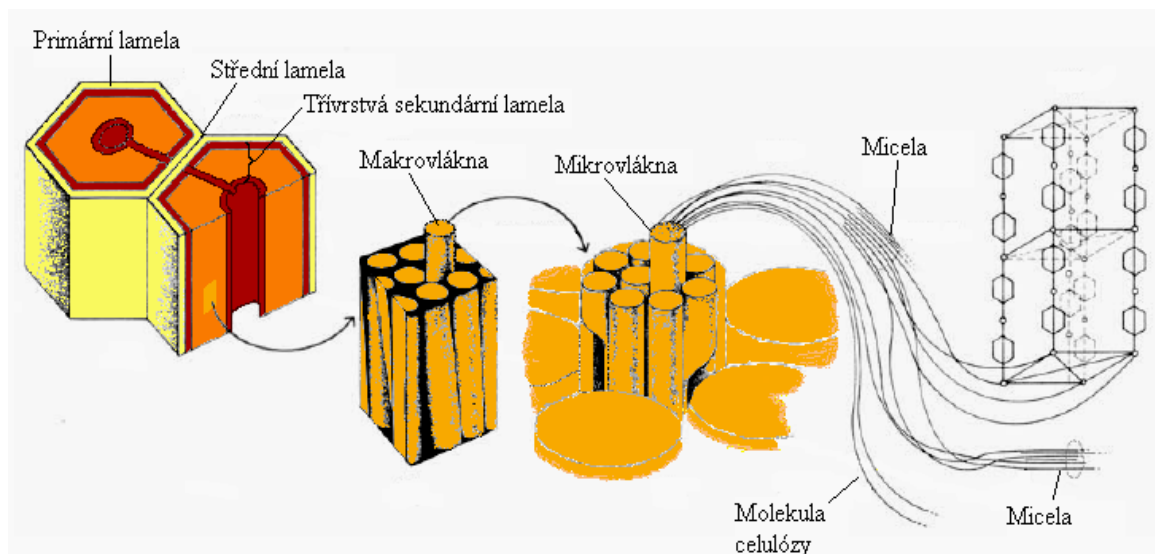
Obr. 2.2. Lineárně uspořádaná židličková struktura  $\beta$ -celulózy [5].



Obr. 2.3. Porovnání  $\alpha$ -D-glukozové jednotky (vlevo nahoře) a  $\beta$ -D-glukozové (vpravo nahoře) jednotky a jejich krystalizace v jednoduchý lineární řetězec (vpravo dole) a dvojitou spirálu (vlevo dole) [5].

Během biosyntézy se dlouhé, tenké celulózní řetězce shlukují do štíhlých mikrovláken (mikrofibril) o extrémní délce. Průměr těchto vláken je v rozsahu 10 až 25 nm. Souhrn 50-100 mikrovláken vytváří makrovlákna tlustá 0,5  $\mu\text{m}$  a dlouhá kolem 4  $\mu\text{m}$  (obr. 2.4) [9]. Získá se tak pravidelná síť spojená mezimolekulárními vodíkovými můstky. Ačkoliv jednotlivá celulózní vlákna nejsou v podstatě o nic méně hydrofilní nebo o nic více hydrofobní, než některé ve vodě rozpustné polysacharidy (jako například amyloza), sklon k tvorbě krystalů užitím rozsáhlých mezimolekulárních vodíkových můstků činí celulózu kompletně nerozpustnou v běžných vodních rozpouštědlech [5]. Naproti tomu jsou celulózní vlákna rozpustná v mnoha neobvyklých rozpouštědlech jako je například hydroxid tetraetylenamonný  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NOH}$ , hydroxid tetraminmědnatý  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  nebo kyselina fosforečná  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [6]. Při rozpouštění

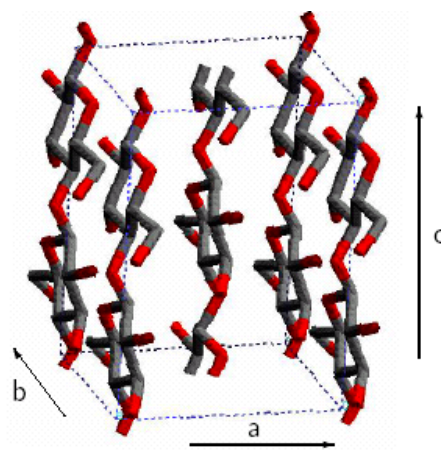
dochází většinou k depolymerizaci. Termicky se celulóza rozkládá při teplotě nad 180 °C, bod tavení leží v intervalu 260-270 °C. Hustota celulózy se při 20 °C pohybuje v rozmezí 1530 až 1570 kg/m<sup>3</sup> [4, 6].



Obr. 2.4. Strukturální úrovně organizace celulózy v rostlinné buněčné stěně [9].

### 2.3.3 Krystalická stavba

Celulóza je semikrystalický polymer, v současné době je známých 7 typů krystalických struktur. Přírodní krystalická forma se označuje jako celulóza I. Všechny řetězce jsou rovnoběžné a bez vodíkových vazeb mezi rovinami [3, 5]. Tato celulóza, též nazývána přírodní celulóza, obsahuje dvě současně existující fáze  $I_\alpha$  a  $I_\beta$ . Celulóza  $I_\alpha$  patří do triklinické (trojklonné) soustavy zatímco  $I_\beta$  je uspořádána monoklinicky (jednoklonné). Skutečnost, že se v celulóze I vyskytují dvě různé polymorfní fáze byla objevena až později, a to v roce 1984 profesory Rajai H. Atalla a David L. VanderHart [3]. V přírodě se tyto dvě fáze vyskytují v organismech současně, rozdílný je pouze jejich koncentrační poměr, například celulóza  $I_\alpha$  se vyskytuje převážně v primitivních organismech (např. řasy a bakterie), zatímco celulózu  $I_\beta$  nalezneme v hojné míře u rostlin vyššího druhu (např. pletivo dřeva, bavlna, ramie) [3, 4, 9].



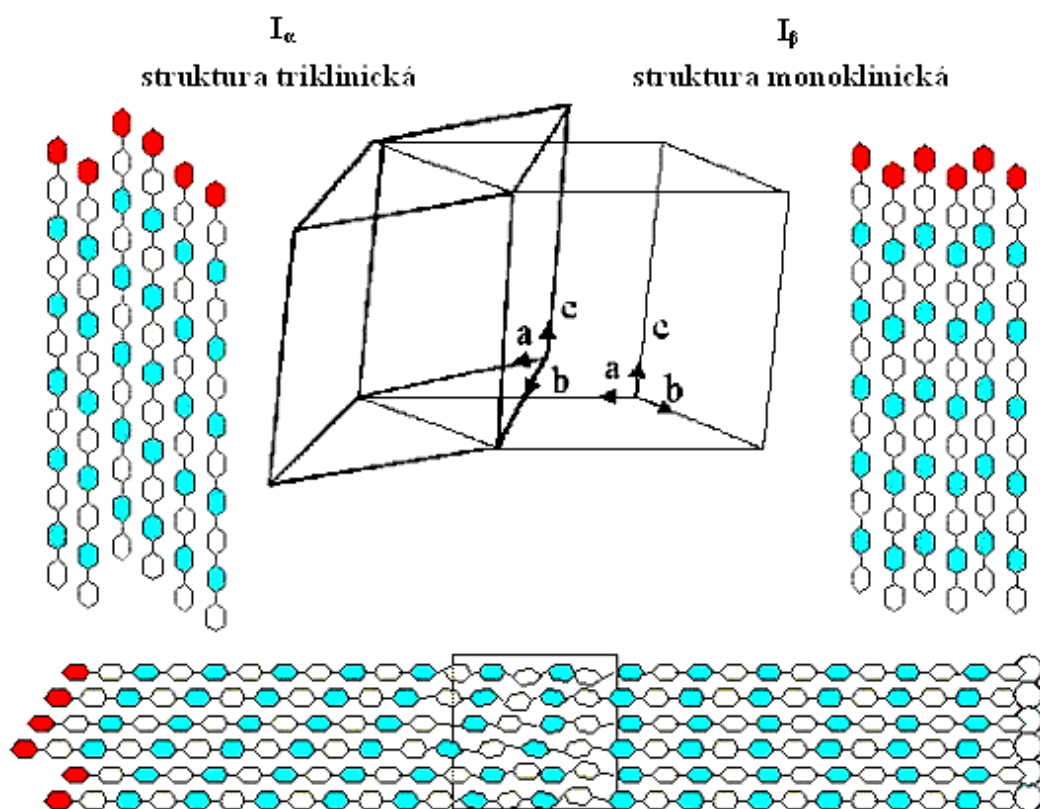
Obr. 2.5. Prostorový model elementární buňky celulózy  $I_\beta$  (a – směr působení van der Wallsových vazeb, b – směr působení vodíkových vazeb a c – směr působení glykosidické vazby) [3].

Mezi jednotlivými glukózovými zbytky makromolekul celulózy působí glykosidické vazby ve směru podélné osy (směr osy c na obr. 2.5) s energií 125 kJ/mol, která již značně odolává přetržení makromolekuly v podélném směru [10]. Celulóza  $I_\alpha$  i  $I_\beta$  má stejnou vzdálenost mezi glukózovými zbytky (uvnitř krystalu je tato vzdálenost 1,043 nm, u povrchu se pohybuje okolo 1,029 nm), ale posunutí mezi rovinami navzájem je rozdílné (tab. 2.1 a obr. 2.6) [5]. U celulózy  $I_\alpha$ , která je složená z totožných řetězců se dvěma střídajícími se molekulami glukózy, jsou roviny řetězců pravidelně navzájem posunuty o  $c/4$  v jednom směru. Zatímco v celulóze  $I_\beta$  je vždy lichý řetězec posunut o  $c/4$  zpět (patrné z obr. 2.6) [3]. U obou polymorfních fází vznikají silné mezimolekulární vazby vodíkových můstků  $O3-H\cdots O5$ , které leží rovnoběžně s  $\beta$ -1,4-glykosidickou vazbou (směr osy b na obr. 2.5.). Jednotlivé vodíkové vazby s pevností asi 21 kJ/mol jsou poměrně slabé energie, ale díky jejich velkému počtu se vytváří pevná adheze mezi řetězci. Základní podmínkou pro vznik vodíkových vazeb mezi dvěma hydroxylovými skupinami polysacharidů je vzdálenost. Vazba může vzniknout teprve tehdy, když je vzdálenost mezi hydroxyly menší než 2,8 Å. V každém případě jsou tyto vazby pouze uvnitř jednotlivých rovin glukózových řetězců. Mezi rovinami (směr osy a na obr. 2.5) vznikají pouze slabé (s energií asi 33 kJ/mol)

van der Waalsovy vazby  $C-H\cdots O$ , které drží krystal pohromadě [10]. Metastabilní celulózu  $I_\alpha$  lze mercerací v sodném louhu přeměnit na celulózu  $I_\beta$  [3].

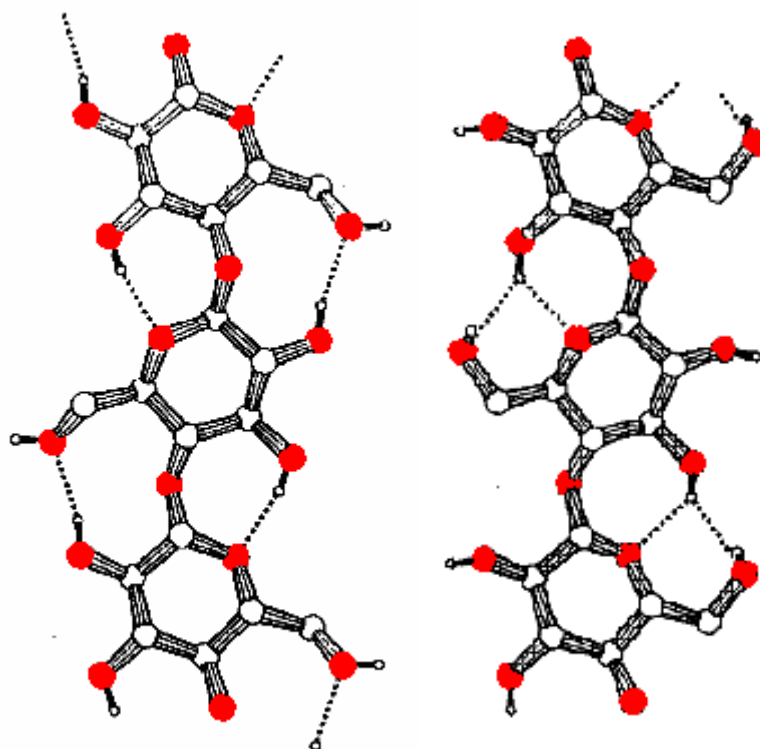
Tabulka 2.1 Mřížkové parametry polymorfních fází celulózy [3]

Druh celulózy Mřížkový parametr	Celulóza $I_\alpha$	Celulóza $I_\beta$	Celulóza II
a [Å]	6,717	7,784	8,10
b [Å]	5,962	8,201	9,03
c [Å]	10,400	10,380	10,31
$\alpha$ [°]	118,08	90,0	90,0
$\beta$ [°]	114,80	90,0	90,0
$\gamma$ [°]	80,37	96,5	117,10



Obr. 2.6. Rozdíly mezi elementárními buňkami monoklinické celulózy  $I_\beta$  a triklinické celulózy  $I_\alpha$  [4].

Mimo polymorfní celulózy I, která se nachází v přírodě, je významná polymorfní celulóza II. Tato celulóza je uspořádána v jednodlonné krystalické mřížce. Její struktura má antiparalelní uspořádání řetězců. Oproti celulóze I vykazuje silné vazby vodíkovými můstky. Vedle stávajících spojení O3-H...O5 se vytváří velké množství vodíkových můstků k donorům O2 a O6 (obr. 2.7). Tyto vazby vznikají uvnitř jednotlivých rovin i mezi rovinami. Tento druh celulózy lze získat z celulózy I pomocí dvou procesů: a) regenerací, při které je celulóza I hydrolyticky rozpuštěna a poté tento vodný roztok v kyselé lázni uvolňuje části celulózy II nebo b) mercerací, tzn. nabobtnání celulózy I v koncentrovaném sodném louhu přičemž výchozí materiál se nerozpustí. Protože celulóza II je termodynamicky stabilní krystalická forma, je tento proces nevratný. Při regeneraci dochází ke zkracování celulózových řetězců a část krystalického podílu přechází v amorfni. Regenerovaná celulóza je také známa pod pojmy viskóza, reyon nebo pod obchodním názvem jako celofán. Mercerací v kapalném amoniku lze z celulózy I nebo II získat celulózu III. Ta je podobná celulóze II, ale má jako celulóza I paralelní uspořádání [3, 4,8].

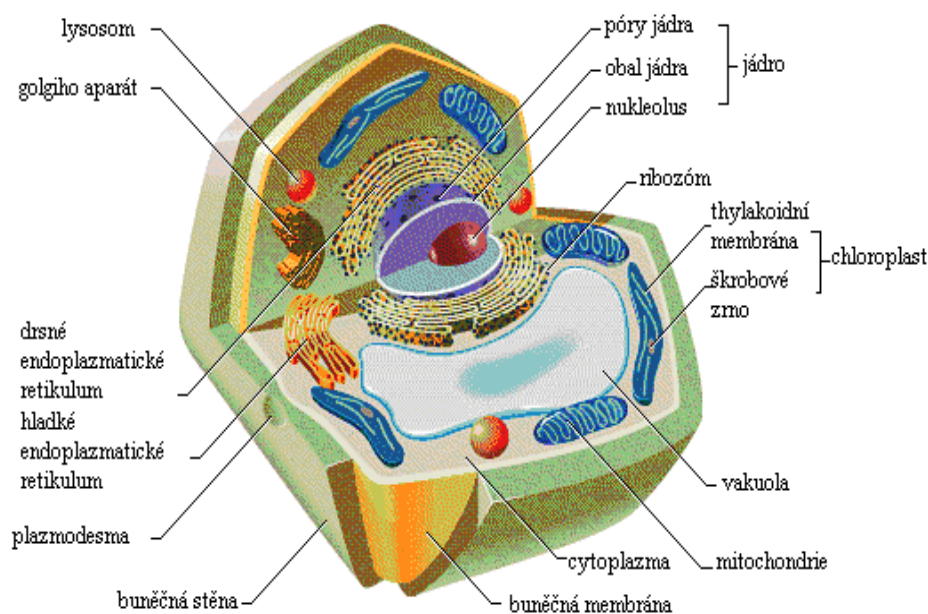


Obr. 2.7. Uspořádání řetězců celulózy I (vlevo) a celulózy II (vpravo) [8].



## 2.4 Nadmolekulární struktura celulózy

Rostlinná buněčná stěna obklopuje buňku a zastupuje dvě hlavní funkce: dává buňce její tvar a zabraňuje bobtnání buňky při vniknutí vody. Buňka může vykazovat různé tvary, vedle nejobvyklejšího kulovitého tvaru se vyskytují formy válce či kvádrů. Povrch každé buňky tvoří buněčná blána, vnitřek vyplňuje protoplazma, jejíž podstatou jsou bílkoviny a dále se zde nacházejí mitochondrie a chromatofory (obr. 2.8).

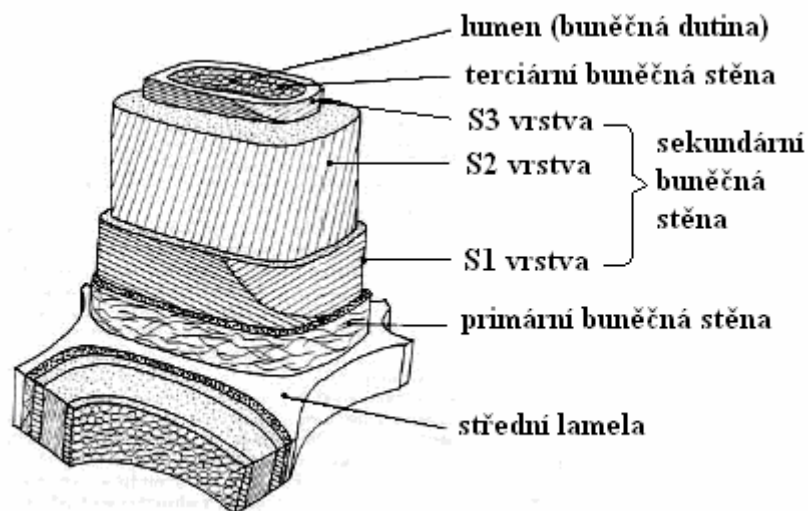


Obr. 2.8. Schéma rostlinné buňky [7].

Rostlinné buňky mají různou tloušťku buněčné stěny. Tloušťka buněčné stěny je závislá na tom, jakou roli buňka v rostlině hraje a jaké je její stáří. Zdřevnatělá buňka je vlastně kompozitní materiál složený z celulózy pevné na tah a ligninu pevného na tlak. Na vnitřní straně buněčné blány se v době dělení buňky a částečně i potom vytváří buněčná stěna. Díky životním pochodům rostliny (pravděpodobně vlivem střídání světla a tmy [10]) vznikají v buněčné stěně vrstvičky nazývané lamely, které mají různé chemické složení a orientaci. U dospělých buněk vyplňuje buněčná stěna velkou část vnitřního prostoru buňky, pouze u středu zůstává dutina, která je označována jako lumen. Z původní buněčné blány se na povrchu dospělých buněk vytváří tenká vrstvička



mezibuněčné hmoty, která spojuje dvě sousední buňky. Této mezibuněčné hmotě se říká střední lamela. Na střední lamelu navazuje lamela primární, ještě hlouběji je sekundární buněčná stěna a nejbliže k lumenu se vyskytuje terciární lamela (obr. 2.9) [3, 4, 9].



Obr. 2.9. Model zdřevnatělé buněčné stěny složené z různě tlustých vrstev s rozdílnou orientací a s odlišným množstvím celulózových vláken [9].

#### 2.4.1.1 Střední lamela

Tato vrstva, někdy nazývaná buněčný tmel, se vytváří již při buněčném dělení. Střední lamela je společná vždy pro dvě navzájem sousedící buňky, které spojuje dohromady. V průběhu stárnutí buňky jsou na ni navrstveny ostatní vrstvy buněčné stěny. Střední lamelu tvoří amorfni základní hmota – pektin a hemicelulóza. Tuto hmotu je možné označit za jakési pojivo (matrici), které se nachází i ve všech dalších částech buněčné stěny. V mladé živé buňce obsahuje střední lamela pouze pektin, ale jejím stárnutím mírně narůstá podíl hemicelulózy. Na konci stádia buněčného růstu dochází k silné lignifikaci (zdřevnatění), která se pak postupně rozšiřuje i do dalších vrstev buněčné stěny. Po zdřevnatění, kdy buňka odumírá, vykazuje střední lamela až 90% ligninu. Z vysokého stupně lignifikace vyplývá velice dobrá pevnost v tlaku. Tloušťka střední lamely kolísá mezi desetinami a několika  $\mu\text{m}$  [3, 9, 10].

#### **2.4.1.2 Primární buněčná stěna**

Během buněčného dělení se na střední lamelu navrstvuje primární buněčná stěna, jejíž tloušťka dosahuje až 0,5  $\mu\text{m}$  [10]. Vzhledem k tomu, že jsou tyto dvě vrstvy obtížně mikroskopicky rozlišitelné, označují se někdy souhrnným pojmem střední vrstva. Kromě matrice (pektinu a hemicelulózy) se v primární vrstvě nachází i menší množství celulózy (přibližně 2,5%) [9], která zde vytváří hlavně jednotlivé fibrily. Celulózní fibrily v primární buněčné stěně jsou rozptýleny poměrně nepravidelně a tvoří síťovitou tkáň. Na základě této skutečnosti a díky elastickému pektinu se během růstu buňky primární stěna neustále roztahuje a zvětšuje. Avšak díky ligninu zůstává pevná. Síťovitá struktura propůjčuje primární stěně dospělé buňky tvarovou stálost i při tlakovém namáhání vyvolaném vodou [3, 9, 10].

#### **2.4.1.3 Sekundární buněčná stěna**

Sekundární lamela zaujímá největší podíl buněčné stěny. Tato vrstva buněčné stěny se navrstvuje na primární buněčnou stěnu, jakmile se ukončí rozpínavý růst buňky. Sekundární buněčná stěna se skládá z jednotlivých koaxiálních lamelových vrstev, které se podle struktury, tloušťky a chemického složení dělí do tří pásem : vnější ( $S_1$ ), střední ( $S_2$ ) a vnitřní ( $S_3$ ) vrstva [3, 9]. Vnější sekundární stěna ( $S_1$ ) přiléhá přímo k vrstvě primární. Její celulózové fibrily vykazují nepříliš rovnoběžnou strukturu, přičemž jsou uspořádány přibližně napříč k podélné ose buňky. Tloušťka této části stěny dosahuje až 0,2  $\mu\text{m}$  [10]. Nejsilnější a hlavní vrstvou buněčné stěny je střední sekundární lamela ( $S_2$ ). Tato stěna dosahuje tloušťky 1 až 5  $\mu\text{m}$ , což činí až 80% celkové tloušťky buněčné stěny. V této části jsou vlákna velice těsně uspořádána a jejich orientace je rovnoběžnější s osou buňky, než je tomu u ostatních sekundárních vrstev. Fibrily jsou soustředěny v souosých lamelách, ve kterých je obsažena podstatná část celulózy. Mezi jednotlivými lamelami jsou souvislá pole amorfních polysacharidů (hemicelulóz) a ligninu. Ve vrstvách nejbližších k lumenу je obsažena téměř čistá celulóza, ve vrstvách směrem ke střední lamelě se zvětšuje obsah hemicelulóz a ligninu, naopak obsah celulózy se zmenšuje [3, 9, 10]. Vnitřní sekundární buněčná vrstva se vyskytuje pouze

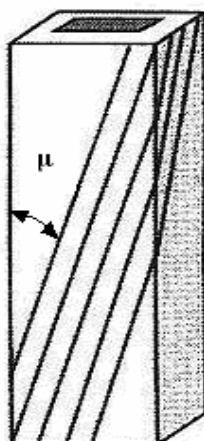
u parenchymatických buněk, je poměrně tenká (0,1  $\mu\text{m}$ ), neboť se skládá pouze z jedné lamely. Její chemické složení a textura vláken se podobá více primární vrstvě [9, 10].

#### **2.4.1.4 Terciární buněčná vrstva**

Jako poslední část buněčné stěny se tvoří terciární vrstva. Fibrily jsou lehce stočeny do šroubovice. Vzhledem k vysoké koncentraci ligninu odolává terciární vrstva enzymatickým a chemickým účinkům [9].

#### **2.4.1.5 Orientace fibril v lamelách**

Většinou jsou jednotlivé fibrily uloženy rovnoběžně. Ve stěně příslušné lamely jsou vlákna orientována ve tvaru šroubovice. Podle druhu vláken jsou spirály plošší nebo strmější. Jednotlivé fibrily ve vrcholu vlákna nekončí, ale pokračují zpět do vlákenné stěny a mění při tom svůj směr. Charakteristickým parametrem orientace je úhel stoupání vláken, který je definován jako úhel stoupání fibrilové šroubovice vzhledem k podélné ose buňky (obr. 2.10) [3, 4, 9,10]. V lamelách sekundární buněčné stěny je zpravidla  $60^\circ$ . Studium orientace fibril v terciární lamelě se zabýval Hans Heinrich Bucher. Ten zjistil, že úhel stoupání je u jednotlivých druhů vláken různý. Například u smrkových vláken dosahuje úhel stoupání vláken  $65^\circ$ , u jedle činí zpravidla  $70^\circ$ , kdežto u borovice je stoupání pozvolnější okolo  $84^\circ$  [10]. V primární lamelě jsou většinou fibrily orientovány tak, že tvoří mřížkovitou soustavu. Jejich struktura je ve srovnání s ostatními lamelami řídká (viz obr. 2.1). Lamely sekundární buněčné stěny mají v jedné vrstvě orientovány fibrily pravotočivě, v další vrstvě levotočivě. Úhel odklonu od podélné osy vlákna je v jednotlivých vrstvách rozdílný (viz tabulka 2.2) [3, 4, 9].



Obr. 2.10. Šroubovice, kterou vytváří vlákna v rostlinné buněčné stěně [4].

Tabulka 2.2 Tloušťka a úhel stoupání celulóзовých vláken v rozdílných buněčných stěnách [9]

	Primární stěna	Vrstva S <sub>1</sub>	Vrstva S <sub>2</sub>	Vrstva S <sub>3</sub>
Tloušťka [μm]	0,1 – 0,2	0,2 – 0,3	1 – 5	0,1
Úhel stoupání vlákna [°]	žádná orientace	50 – 70	10 – 30	60 – 90

#### 2.4.2 Sorpce vlhkosti celulóзou

Celulóza má mnoho způsobů využití – disperzní činidlo, stabilizátor, emulgátor, zahušťovač či želatinační činidlo. Všechna tato využití jsou založena na sorpci vody. Roztok nemůže prolnout do krystalické celulózy, ale suchá amorfnní celulóza pohlcuje roztoky patřičně snadno [5]. Molekuly vody jsou poutány jednak na aktivním povrchu polysacharidů individuálními vazbami na OH-skupiny, jednak jsou zadržovány silami povrchového napětí. Na celkové ploše aktivního povrchu vlákna se podílí vnější povrch vláken a fibril, ale i povrch vnitřních pórů a kapilár. Vzděl hydratace je úměrný vzděl aktivního povrchu vlákna. Při procesech spojených s bobtnáním a vsakováním vody do vlákna se mezi dvěma molekulami polysacharidů vytváří nejdříve tenká monomolekulární vrstva vody. S přibýváním další vody dojde k porušení symetrie a spojení dvou hydroxylových skupin sousedních vláken je pak provedeno přes několik orientovaných vodních molekul [10]. Nerozpustnost celulóзовých vláken ve vodných

roztocích má za následek optické zakalení roztoku. Asi třetina světové produkce čištěné celulózy je užívána jako základní materiál pro celou řadu ve vodě rozpustných derivátů [4].

### **2.4.3 Výroba vlákniny**

#### **2.4.3.1 Mlecí metoda**

Jak již bylo uvedeno, jsou celulózová vlákna v dřevné hmotě k sobě pojena střední lamelou. Vlákna jsou ze střední lamely uvolňována při mechanicko-chemických procesech, kdy dochází působením tepla, chemikálií a vody k plastifikaci střední lamely a ostatních složek bohatých na lignin. Toto uvolnění vláken se nazývá defibrilace. Defibrilace se zpravidla provádí na speciálně konstruovaných defibrátorech, schopných pracovat za tepla a poměrně velkých parních tlaků [10].

Dále následuje rozvlákňování za účelem rozplavit vlákninu. Na rozvlákňování má příznivý vliv obsah vody v látce. Vsakováním vody do vlákenné tkáně a dále do kapilár, pórů a nakonec i do buněčných stěn vláken se porušují přímé vodíkové vazby ve vzájemném vazebném povrchu vláken. V takto oslabené vazbě jsou styčné povrchy sousedních vláken postupně od sebe oddalovány vsakováním dalších molekul vody, až dojde k porušení soudržnosti. Dnes se rozvlákňuje nejčastěji ve vířivých rozvlákňovačích [10].

Získaná suspenze buničiny obsahuje ještě jistý podíl svazků vláken vedle vláken uvolněných, proto následuje další fáze označovaná jako rafinace. Účelem rafinace je rozdělit zbývající svazky a uzlíky na jednotlivá vlákna. Při rafinaci dochází k částečnému odstraňování primární lamely a ke změnám tvaru vláken. Tím se usnadňuje vnikání vody do vlákna a bobtnání buněčné stěny. Plasticita vláken se zvětšuje. Porušení primární lamely a změny v sekundární buněčné stěně nenastávají přímým působením pracovních povrchů, ale spíše vzájemným třením a mnutím vláken, které vzniká při intenzivní turbulenci. Rafinace je doprovázena částečným zvýšením stupně mletí a jen nepatrným zkrácením střední délky vlákna. Zvětšení aktivního specifického povrchu je způsobováno především fibrilací povrchových vrstev vláken.

Ohýbáním a mnutím méně odolné a dobře zbobtnalé látky dochází k vnitřní fibrilaci. Pro rafinaci je vhodné zařízení pracující s velmi intenzivním vířením a mnutím vláken, jako například kuželový či diskový rafinér [10].

Nejdůležitější fází v procesu přípravy látky je mletí, při kterém dochází k intenzivnímu krácení vláken a zvyšování stupně mletí. Rafinovaná látka s počátečními stadii vnější fibrilace a do určité míry i s částečnou vnitřní fibrilací mění při mletí velmi rychle svůj vzhled a charakter. S porušením struktury vlákna dochází k roztřepení vlákna v místě řezu. Mletím se nejen poruší vnější vrstva sekundární buněčné stěny, ale otevřou se i vnitřní lamely vlákna, takže voda snadno vsakuje a může dojít mnohem rychleji a v mnohem větší míře k vnitřní fibrilaci. Pro mletí jsou konstruovány kuželové mlýny s charakteristickými úzkými noži a velkou řeznou rychlostí [10].

Další etapou je takzvaná fibrilace. Fibrilující vlákno se nejprve štěpí v koncích, hlavně tam, kde bylo přeríznuto. V dalších fázích dochází k štěpení po celé délce a v nejvyšším stádiu mazlavého mletí se vlákno postupně začíná dělit v podélném směru. Dále dochází k postupnému uvolňování fibril od základního vlákna [10].

Dokončující operací je homogenizace, při které je dosaženo dokonalého promísení a rozptýlení jednotlivých komponent v suspenzi. K homogenizaci je vhodné používat hydrafinérů nebo kuželových rafinérů [10].

#### **2.4.3.2 Chemická metoda**

Kromě mlecí metody lze vlákninu získat také chemickou cestou. Při chemické výrobě buničiny se dřevěné štěpky vaří při teplotě přibližně 170°C a tlaku kolem 10 barů po dobu 3 až 6 hodin ve vařáku s hydroxidem sodným a sulfidem sodným. Vařením se lignin rozruší a dřevo se rozpadá na vlákna. Celý proces probíhá pouze v zásaditém prostředí. Výsledným produktem chemické metody obvykle bývá sulfátová buničina vysoké pevnosti s vlákny o tloušťce 5μm. V menší míře se pak využívá sulfitová metoda, která probíhá v kyselém prostředí. Dřevěné štěpky se vaří 7 až 10 hodin ve vodném roztoku oxidu siřičitého a báze (většinou vápníku a hořčíku) při teplotě 140°C a tlaku 8 barů. Sulfitová buničina má nižší pevnost a střední šířka fibrilového svazku je 5 až 8 μm [10, 26, 27].

## 2.5 Polyvinylalkohol

### 2.5.1 Historie polyvinylalkoholu

ELVANOL, MONOSOL, POLYVIOL, VINAROL, MOWIOL, POVAL, GOHSENOL, PEVALON jsou obchodní názvy některých polyvinylalkoholů. Polyvinylalkohol zaujímá zvláštní postavení mezi syntetickými polymery. V roce 1912 se povedlo německému chemikovi Dr. Fritz Klatteovi vyvinout postup výroby esterů a etherů vinylalkoholů. O rok později si nechal Dr. Klatte patentovat syntézu monomerů vinylacetátu. Samotný polyvinylalkohol byl objeven až v roce 1915. Roku 1924 W. O. Hermann a W. Hähnel poprvé popsaly zásaditou hydrolýzu polyvinylacetátu s hydroxidem sodným za účelem získání polyvinylalkoholu. V počátcích byl polyvinylalkohol využíván hlavně při úpravách textilií. Dnes nalézá uplatnění nejen v textilním průmyslu, ale i v papírenském, grafickém, potravinářském, lakařském (latexové barvy) a chemickém průmyslu [11, 12].

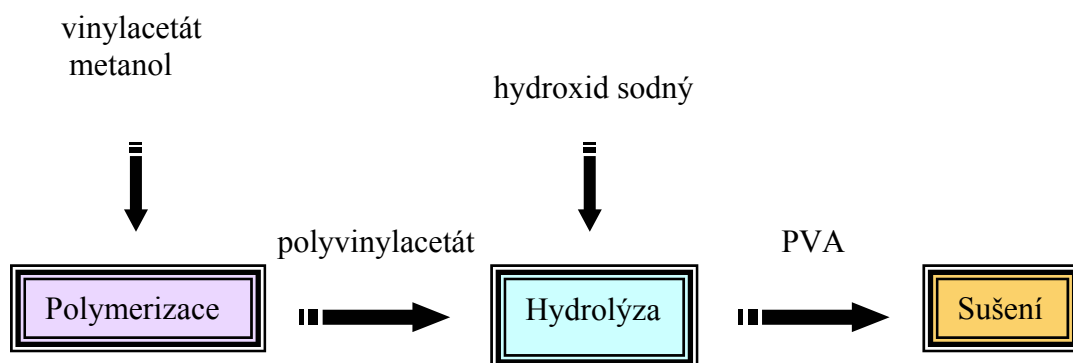


Obr. 2.11. Objevitel polyvinylalkoholu, německý chemik dr. Fritz Klappe [12].

### 2.5.2 Výroba polyvinylalkoholu

Polyvinylalkohol (PVA) nevzniká přímou polymerizací nestabilního vinylalkoholu, ale jeho výroba je založena na alkalické hydrolýze polyvinylacetátu. Nejdříve je monomer vinylacetátu polymerizován na polyvinylacetát. Ten se následně hydrolyzuje na polyvinylalkohol za působení sodného louhu jako katalyzátoru. Nakonec je produkt

rozdrcen, neutralizován a sušen ve vakuové sušárně [13]. Pro výrobu 1 tuny plně hydrolyzovaného PVA je zapotřebí přibližně 1,92 tuny vinylalkoholu [11, 13].



Obr. 2.12. Schématické znázornění výroby polyvinylalkoholu [12].

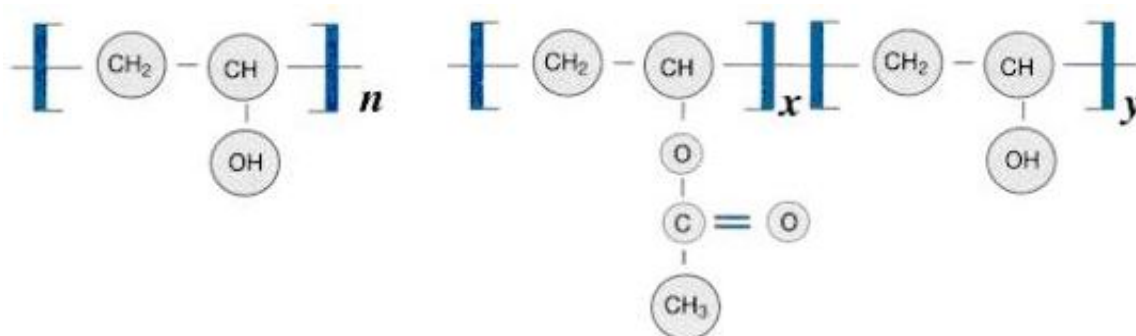
### 2.5.3 Druhy a charakteristické parametry PVA

Vzhledem k tomu, že polyvinylalkohol je využíván v mnoha rozdílných odvětvích, jsou na tento materiál kladeny specifické požadavky. Jednotlivé typy PVA se liší stupněm hydrolýzy, stupněm a typem polymerizace a viskozitou. Stejně jako je tomu u všech termoplastů, tak i u polyvinylalkoholu je stupeň polymerace závislý na stupni polymerace výchozí suroviny. Vedle polymerizačního typu je obzvláště důležitý stupeň hydrolýzy. Stupeň hydrolýzy udává obsah zbylých acetylenových skupin, popřípadě podíl OH-skupin v makromolekule PVA [21]. Stupeň hydrolýzy dosahuje hodnot mezi 50 až 100 mol. %, tento rozsah se dělí na nízko, částečně, plně a super hydrolyzovaný PVA (viz tabulka 2.3). Kategorie super, plně a částečně hydrolyzovaný PVA se označují jako standardní typy PVA, kdežto PVA s nízkým stupněm hydrolýzy spolu s modifikovaným PVA je řazen ke speciálním typům [11, 14, 15].



Tabulka 2.3 Rozdělení PVA do kategorií dle stupně hydrolýzy [11]

Stupeň hydrolýzy v mol-% (procentuální podíl OH-skupin)	Kategorie PVA
99	super hydrolyzovaný
94	plně hydrolyzovaný
88 – 93	částečně hydrolyzovaný
50 – 88	nízko hydrolyzovaný

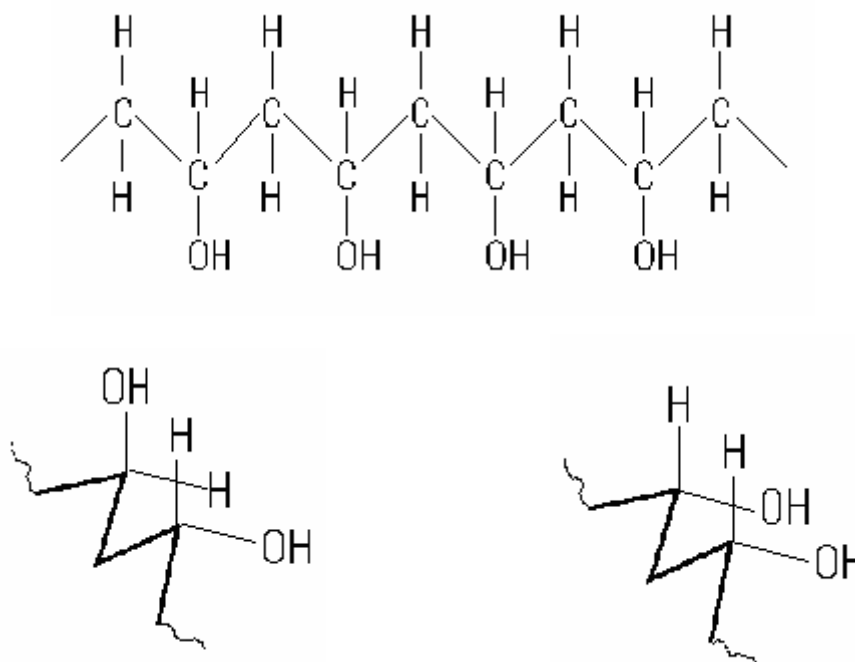


Obr. 2.13. Strukturní vzorec plně hydrolyzovaného (vlevo) a částečně hydrolyzovaného (vpravo) PVA [14].

#### 2.5.4 Fyzikální vlastnosti

PVA je bílý, případně nažloutlý netoxický granulát či zrnitý prášek. Polyvinylalkoholy jsou odolné proti působení světla. PVA-filmy vykazují dobrou propustnost pro UV paprsky, zatímco jsou prakticky nepropustné pro infračervené paprsky. Jsou hořlavé, relativní hustota PVA je v rozsahu 1,23-1,31 g/cm<sup>3</sup> a sypaná hmotnost 0,5-0,7 g/cm<sup>3</sup>. Teplota skelného přechodu pro částečně hydrolyzovaný PVA je přibližně 60 °C a pro plně hydrolyzovaný PVA je cca. 85 °C [15]. Teplota tání částečně hydrolyzovaného PVA leží v rozmezí 180-190°C, se zvyšujícím se stupněm hydrolýzy lze dosáhnout až teploty cca. 230°C [14]. Teplota tání a teplota skelného přechodu závisí kromě stupně hydrolýzy a molární hmotnosti také na rozdělení acetylenových skupin tzv. takticitě [15]. Celkové vlastnosti PVA nejsou určeny pouze délkou řetězce,

ale také vzájemným uspořádáním syndiotaktického nebo isotaktického řetězce (viz obr. 2.14). Větší odolnost proti vodě vykazuje syndiotaktické uspořádání [17].



Obr. 2.14. Základní idealizovaný strukturní vzorec PVA s 1,3-glykol uspořádáním (nahore), syndiotaktické (vlevo dole) a isotaktické (vpravo dole) uspořádání řetězce PVA [17].

### 2.5.5 Emulgační schopnost

Polyvinylalkoholy vykazují vlastnosti emulgátorů, působí jako ochranné koloidy a povrchově aktivní látky. Polyvinylalkoholy snižují povrchové napětí. Různé typy polyvinylalkoholů vyvolávají rozdílné účinky podle viskozity, stupně hydrolyzy a koncentrace ve vodném roztoku. Ve vodném roztoku o koncentraci 0,1-1 hmot.-% PVA se povrchové napětí vody zpravidla více snižuje s přidavkem částečně hydrolyzovaného polyvinylalkoholu než plně hydrolyzovaného. To také vysvětluje přednostní využití částečně hydrolyzovaných polyvinylalkoholů jako emulgačních a ochranných koloidů [16, 17, 18].

### 2.5.6 Přílnavost

Polyvinylalkoholy mají vynikající přílnavost k porézním a hydrofilním fázím a plnivům jako papíru, tkaninám, korku, dřevu a některým typům barviv. Naproti tomu mají slabou přílnavost k hladkým a nesavým podkladům, jako je kov a sklo. Adhezní vlastnosti polyvinylalkoholů se zlepšují s molekulovou hmotností [15, 16, 17].

### 2.5.7 Působení rozpouštědel

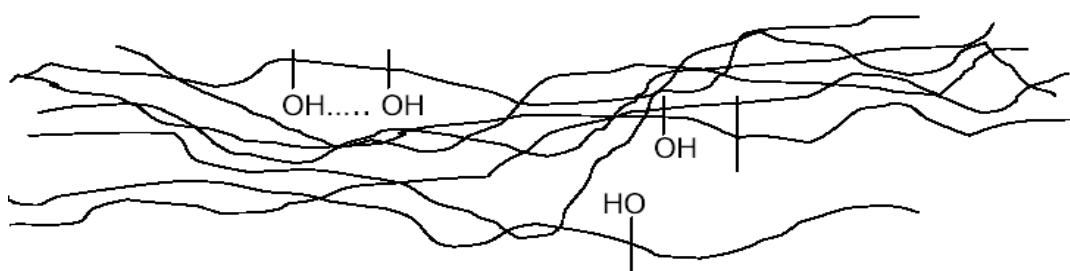
Prakticky jediným rozpouštědlem polyvinylalkoholů je voda. Organická rozpouštědla, až na některé výjimky, na ně nepůsobí. Zajímavé je to, že větší rozpustnost ve vodě má polyvinylalkohol, který byl získán jen částečnou hydrolýzou polyvinylacetátu a obsahuje ještě přibližně kolem 13 % podílu polyvinylacetátu ve srovnání se stoprocentně hydrolyzovaným polymerem. Částečně hydrolyzovaný polyvinylalkohol se rozpouští při pokojové teplotě mnohem snadněji než polyvinylalkohol se stoprocentním stupněm hydrolýzy. Polyvinylalkoholy s vyšším stupněm hydrolýzy jsou rozpustné pouze za tepla. Při vyšším obsahu polyvinylalkoholu mohou tyto roztoky po nějaké době gelovatět. Rychlost rozpouštění plně hydrolyzovaných polyvinylalkoholů se liší podle stupně krystalinity, ale částečně hydrolyzovaný polyvinylalkohol vykazuje malou náchylnost ke zvýšeným teplotám. V důsledku vysokého obsahu acetátových skupin je nutno přidávat při přípravě vodných roztoků metyl nebo etylglykol [14, 16, 17, 18]. Kromě toho rozpouštěcí rychlost závisí na teplotě. Za normální teploty se rozpouští pozvolna, se vzrůstající teplotou rozpustnost vzrůstá. Zahřátím nad 160°C se stává polymer ve vodě nerozpustný, v důsledku vytvoření trojrozměrné struktury. Rozpustnost polyvinylalkoholu v různé teplé vodě je dáno účelem použití, existují typy pro teplotu 20 °C, 40 °C, 60 °C a 80 °C a doba rozpouštění se pohybuje v rozmezí 2 až 20 minut [16, 20].

Rozpouštěním polyvinylalkoholu ve vodě vzniká vodný roztok koloidní povahy, jehož viskozita stoupá v závislosti na koncentraci až k vytvoření gelu a konečně pevné hmoty, ve které voda zastává úlohu změkčovadla. Se zvyšujícím se stupněm polymerizace a hydrolýzy narůstá viskozita vodných roztoků, přičemž viskozita více

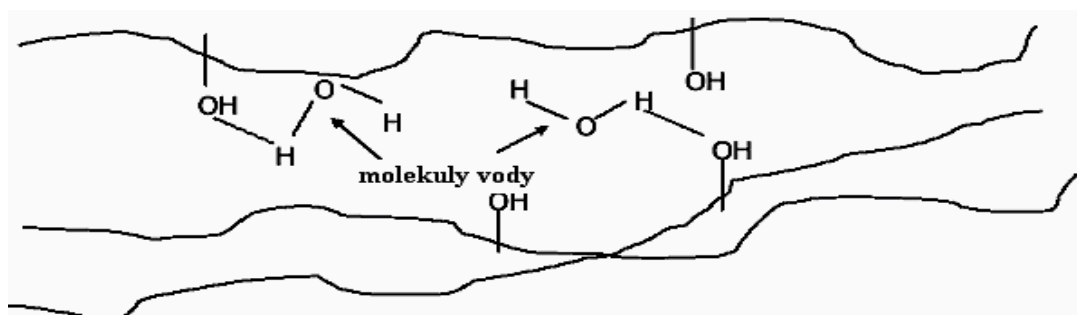
závisí na stupni polymerizace než na stupni hydrolyzy. Viskozita vodných roztoků plně hydrolyzovaných polyvinylalkoholů se zvyšuje podle doby uskladnění a s klesající teplotou. Na druhou stranu gelovatění nenastane u polyvinylalkoholů s částečným stupněm hydrolyzy, protože mají vysokou stabilitu viskozity. Pro zvýšení stability viskozity se přidává fenol, butylalkohol, isopropylalkohol. Při přidávání těchto stabilizátorů je nutná opatrnost, aby nebyla ovlivněna kvalita finálního výrobku [14, 16, 17, 18].

#### 2.5.7.1 Základní princip rozpustnosti polyvinylalkoholů ve vodě

Polymerní řetězce PVA jsou náhodně propojené a v určitých oblastech probíhají paralelně k sobě navzájem (obr. 2.15). Jestliže vložíme polyvinylalkohol do vody, molekuly vody se rozštěpí a spojují se s vodíkovými vazbami PVA (obr. 2.16). Řetězec molekul polyvinylalkoholu je roztržen a rozpouští se [13, 17].



Obr. 2.15. Zesíťované řetězce molekul ve fólii z polyvinylalkoholu [13].



Obr. 2.16. Spojování rozštěpených molekul vody s OH-vazbami [13].

### **2.5.7.2 Další rozpouštědla**

Kromě vody existuje pouze málo sloučenin, které za jistých podmínek rozpouštějí polyvinylalkoholy. Většinou při použití těchto rozpouštědel vznikají za tepla roztoky, které po ochlazení gelovají. Mezi sloučeniny, které jsou schopny rozpouštět polyvinylalkoholy, patří některé kyseliny, jako například kyselina fosforečná, kyselina octová nebo kyselina mravenčí. Dále některé organické sloučeniny s alkoholickou, aminovou nebo amidovou skupinou. Formamid, etylformamid a etylacetamid působí jako rozpouštědla za tepla. Naproti tomu jsou všechny polyvinylalkoholy odolné proti působení živočišných a rostlinných olejů, tuků, benzínu, uhlovodíků, ketonů, esterů a všeobecně proti všem organickým rozpouštědlům [14, 16, 17, 18].

### **2.5.7.3 Příslady pro dosažení nerozpustnosti**

Mnohé organické a anorganické sloučeniny způsobují koagulaci (gelovatění) a vypadávání polyvinylalkoholu. V tomto smyslu působí zejména boritany, sírany, siřičitany a křemičitany. Přidávky kyseliny borité se zvyšuje viskozita roztoku PVA, aniž by vznikl gel. Jestliže se tento roztok neutralizuje dochází ke zgelovatění [15, 17, 18].

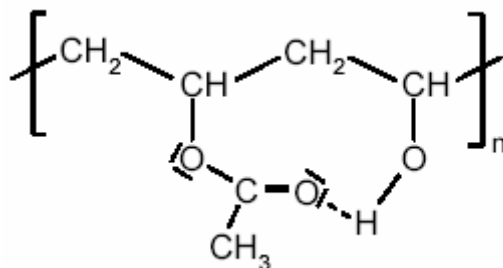
Sloučeniny chromu, například dvojchroman sodný, draselný nebo amonný činí PVA nerozpustné, když se filmy vystaví ultrafialovým paprskům. Tento prakticky fotochemickou cestou připravený film je téměř nerozpustný, bobtná a měkne v teplé vodě, ale nerozpustí se [15, 17, 18, 21].

Uvedené postupy činí PVA nerozpustný v celém svém objemu. Ve většině případů stačí pouze povrchová nerozpustnost. Té lze dosáhnout působením formaldehydových par, rovněž působení par chloridu siřného [16 – 18, 21].

Další možností jak zvýšit odolnost PVA k vodě je použití přísad aldehydů, jako například formaldehyd nebo glyoxal a také močovinoformaldehydové nebo melaninofomaldehydové pryskyřice [17, 19, 21].

### 2.5.8 Odolnost proti světlu

Vodíkové můstky mezi kyslíkem karbonylové skupiny a vodíkem hydroxylové skupiny působí jako „molekulární UV-filtr“. Krátkovlnné záření je pohlceno a rozloženo na velké množství malých oscilačních kvant. Mluví se o takzvané deaktivaci záření pomocí mezimolekulárního vodíkového přenosu [21].



Obr. 2.17. Vodíkový můstek mezi hydroxylovou a karbonylovou skupinou [21].

### 2.5.9 Oblasti použití polyvinylalkoholů

PVA vzhledem ke svým vynikajícím mechanickým vlastnostem, odolnosti vůči rozpouštědlům, emulgační schopnosti, přilnavosti a dalším vlastnostem, nacházejí použití v celé řadě průmyslových odvětví.

#### 2.5.9.1 Textilní průmysl

V textilním průmyslu jsou PVA používány především pro konečnou úpravu vláken. PVA vykazují přilnavost k syntetickým a přírodním vláknům. Ochranná vrstva poskytuje vláknu vysokou odolnost vůči abrazi, ohebnost a pevnost. Koncentrace použitého roztoku závisí na nasákavosti vlákna, jeho protažení, době ponoření a teplotě [13, 16, 17, 19].

### **2.5.9.2 Papírenský průmysl**

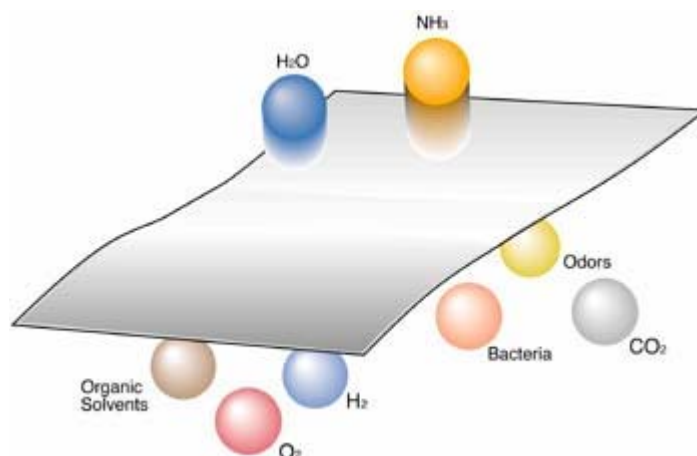
PVA jsou používány pro úpravu papíru. Při klížení již malý přídavek PVA zvyšuje pevnost v tahu. Pro svou odolnost vůči tukům, olejům a téměř všem organickým rozpouštědlům jsou používány pro výrobu speciálních voskových papírů. Přísada PVA při výrobě leštěných papírů zlepšuje pevnost, zvyšuje lesk a udržuje rozměrovou stálost, protože upravené PVA jsou méně hygroskopické než ostatní prostředky [13, 15, 16, 18, 19].

### **2.5.9.3 Výroba lepidel**

Vynikající přilnavost PVA na porézní, hydrofilní nosiče, spojená s dobrými mechanickými vlastnostmi a jejich jednoduchá aplikace, vedly k jejich použití v celé řadě lepidel. Lepidla na bázi PVA dobře lepí vodu absorbující povrchy. Obzvláště dobře přilne k celulóзовému materiálu, jako papír a dřevo. Spojení jsou odolná vůči vyšším teplotám, tukům, olejům a běžným organickým rozpouštědlům, pouze omezeně jsou odolná vůči vodě [13, 16, 18].

### **2.5.9.4 Výroba fólií**

Nejzajímavější způsoby užití nabízí vyfukované obaly a fólie. Misky a fólie z PVA pro spotřebitelská balení potravin není nutno recyklovat, ale lze je odstraňovat za přítomnosti vlhkosti samovolným rozpadem a biologickým odbouráním nebo zpracovat jako organický odpad například kompostováním. Po rozpuštění ve vodě vzniká neškodný a netoxický roztok polyvinylalkoholu a malého podílu glycerinu, které se mohou odbourat stykem s mikroorganismy v půdě i v čistírnách odpadních vod na oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ ) a vodu nejpozději do 30 dnů [20]. Silně polární hydroxylové skupiny umožňují fóliím ochotně propouštět vlhkost a amoniak. Také zde se vodíkové můstky podílí na přenosu. Pro relativně velké molekuly plynu, jako například kyslík, dusík nebo oxid uhličitý, a nebo pro velice malé molekuly vodíku či hélia jsou fólie PVA nepropustné [17, 18, 21, 22].



Obr. 2.18. Propustnost PVA filmu [22].

## 2.6 Vláknové kompozity

### 2.6.1 Definice a základní charakteristiky kompozitních materiálů

Slovo „kompozitní“ znamená „vytvořený či skládající se ze dvou nebo více odlišných částí“. Materiál mající dvě nebo více odlišných materiálových složek neboli fází je podle toho tedy složeným materiálem. Avšak jen tehdy, když mají vytvářející fáze značně rozdílné fyzikální vlastnosti, a tudíž i vlastnosti složeného materiálu jsou zřetelně odlišné od vlastností jeho složek, označujeme takový materiál jako kompozit. Kompozity tvoří jedna nebo více nespojitých fází ponořených ve spojitě fázi. Diskontinuitní fáze je obvykle tvrdší a pevnější než spojitá fáze a nazývá se vyztužení nebo vyztužovací materiál, zatímco spojitá fáze se nazývá matrice. Vlastnosti kompozitů jsou silně ovlivňovány vlastnostmi svých materiálových složek, jejich distribucí a interakcí mezi nimi [24].

Složky na sebe vzájemně působí synergickým způsobem, takže zajišťují kompozitu vlastnosti, které nemohou být přičítány prostému součtu vlastností složek na základě jejich objemových podílů. Proto při popisu kompozitu jako materiálového systému je potřeba vedle specifikace materiálů složek a jejich vlastností specifikovat i geometrii vyztužení vzhledem k systému. Geometrie vyztužení může být popsána tvarem,



velikostí a distribucí velikostí. Systémy s vyztužením se však mohou lišit při shodné geometrii jeden od druhého v koncentraci, koncentrační distribuci a orientaci. Všechny tyto faktory mohou být důležité v určování vlastností kompozitů, ale zřídka bývají všechny brány v úvahu při odvozování teoretických vztahů pro kompozity [24]. Tvar jednotlivých částic nespojitě fáze lze často přibližně uvažovat jako kouli nebo válec. Koncentrace se obvykle udává v objemovém nebo hmotnostním podílu a je považována za nejdůležitější parametr ovlivňující vlastnosti kompozitu. Koncentrační distribuce částic informuje o jejich vzájemných prostorových vztazích a je mírou homogenity nebo rovnoměrnosti systému. Homogenita je důležitou charakteristikou, která určuje rozsah, ve kterém se může reprezentativní objem materiálu lišit ve fyzikálních a mechanických vlastnostech od průměrných vlastností materiálu. Orientace vyztužení ovlivňuje izotropii systému. Mají-li vyztužovací částice rozměry ve všech směrech přibližně stejné, chová se kompozit v podstatě jako izotropní materiál, jehož vlastnosti jsou nezávislé na směru. Když jsou rozměry vyztužovacích částic nestejně, může se kompozit chovat jako izotropní materiál za předpokladu, že částice jsou náhodně uspořádány jako v náhodně orientovaném kompozitu vyztuženém nespojitými vlákny [24, 25].

### **2.6.2 Kompozitní materiál s nespojitými vlákny**

Je dobře známo, že naměřené hodnoty pevnosti většiny materiálů jsou mnohem menší než jejich teoretické hodnoty. Rozpor v hodnotách pevnosti se přičítá nedokonalostem a vadám v materiálu. Snížením popřípadě vyloučením vad je možné zvýšit pevnost. Pevnost snižují zvláště vady ve tvaru trhlin, které leží kolmo ke směru působícího zatížení. Vlákna mají v porovnání s kompaktem z téhož materiálu mnohem větší pevnost ve směru délky, protože defekty, které mohou být přítomny v kompaktním materiálu, jsou minimalizovány v důsledku malých průřezových rozměrů vlákna. U polymerních materiálů je příčinou vysoké pevnosti a tuhosti orientace molekulární struktury [24].

Z důvodů malých průřezových rozměrů se vlákna nemohou používat v technických aplikacích přímo. Vkládají se proto do matricových materiálů za účelem tvorby

kompozitních systémů. Matrice spojuje vlákna dohromady, slouží k přenosu namáhání do vláken a chrání je proti porušení okolním prostředím a poškození při zpracování. V kompozitech s krátkými vlákny (vyztužené diskontinuítní vlákny) je přenosová funkce matrice mnohem významnější než v kompozitech se spojitými vlákny. Při deformaci kompozitu je přenášeno napětí z matrice na krátká vlákna prostřednictvím smykových sil na mezifázovém rozhraní [24, 25].

Orientaci nespojitých vláken v kompozitním materiálu nelze snadno řídit. Ve většině případů se předpokládá, že vlákna jsou v kompozitu orientována nahodile [24].

### 2.6.3 Teorie přenosu napětí

V kompozitech s nespojitými vlákny nepůsobí zatížení přímo na vlákna, nýbrž je zaváděno do matricového materiálu a přenášeno do vláken válcovým povrchem vlákna. Běžně používaná přibližná metoda určení napětí vlákna předpokládá, že materiál matrice v okolí vláken je tuhý ideálně plastický materiál. Je-li dobrá adheze mezi vláknem a matricí, je smykové napětí na rozhraní konstantní podél vlákna a je rovno napětí na mezi kluzu ve smyku  $\tau_m$  matrice. Průběhy napětí vlákna a smykového napětí na rozhraní pro různé délky vlákna jsou ukázány na obrázku 2.19. Kritická délka vlákna  $l_{cr}$ , nezávislá na zatěžovacím napětí, může být definována jako minimální délka vlákna, na které se dosáhne meze pevnosti vlákna  $\sigma_f$ . Kritická délka vlákna je dána vztahem (2.1) [24, 25].

$$\frac{l_{cr}}{d} = \frac{\sigma_f}{2\tau_m} \quad (2.1)$$

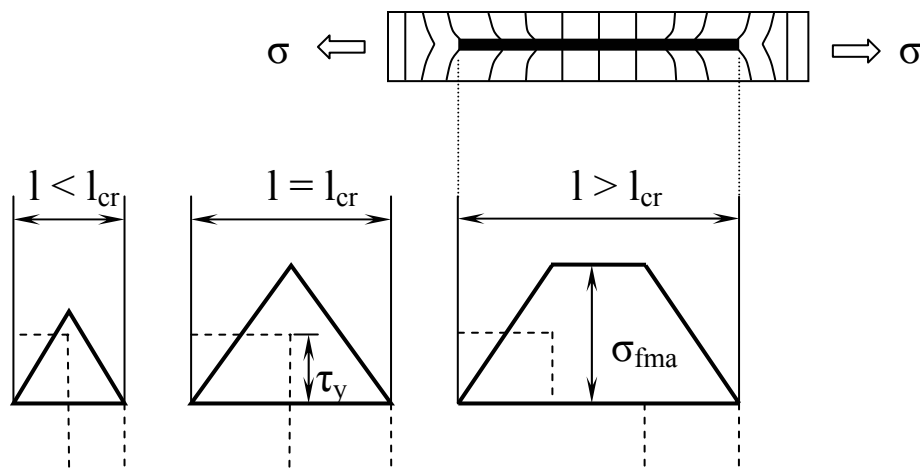
kde je:  $l_{cr}$  – kritická délka vlákna [mm],

$d$  – průměr vlákna [mm],

$\sigma_f$  – mez pevnosti vlákna [MPa],

$\tau_m$  – napětí na mezi kluzu ve smyku matrice [MPa].

V případě, že délka vlákna je nižší než kritická délka vlákna  $l_{cr}$ , pak se jedná o kompozit s krátkými vlákny. U kompozitu s dlouhými vlákny je délka vlákna vyšší než kritická délka vlákna  $l_{cr}$  [24, 25].



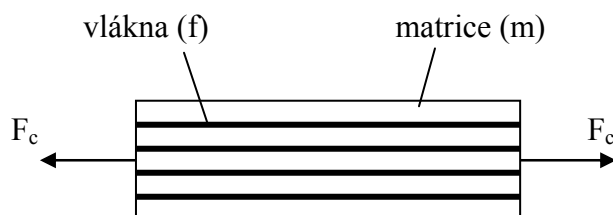
Obr. 2.19. Průběh napětí ve vláknu podkritické, kritické a nadkritické délky [24, 25].

Z obr. 2.19 lze pozorovat, že krátký úsek na konci vlákna je zatěžován nižší hodnotou než činí maximální napětí vlákna. Lze však zde poukázat na to, že je-li délka vlákna mnohem větší než kritická délka, blíží se chování kompozitu chování kompozitu vyztuženého spojitými vlákny. Rozdělení napětí ukázané v obrázku 2.19 jsou přibližná, neboť byla získána za předpokladu, že materiál matrice je ideálně plastický. Ve skutečnosti se většina matricových materiálů chová jako pružně plastický. To však přináší obtíže v provedení teoretické analýzy kompozitu [24, 25].

#### 2.6.4 Mikromechanika vláknových kompozitů

Vlastnosti kompozitů závisí na vlastnostech složek, jejich rozložení a fyzikální či chemické interakci. K popisu mechanického chování vláknových kompozitů bylo v průběhu vývoje kompozitních materiálů vyvinuto několik rozdílných matematických modelů. Tyto modely jsou předmětem dalších odstavců.

Jedním z výpočtových modelů je Voigtův podélný model. Tento model si lze schématicky představit podle obrázku 2.20. Při výpočtu mechanických vlastností vrstvy budeme předpokládat, že všechna vlákna vrstvy mají shodné mechanické vlastnosti, stejný průřez, jsou paralelně orientována a rovnoměrně rozmístěna v polymerní matici. Dalším předpokladem je dokonalá mezifázová vazba mezi maticí a vláknem, jež zajišťuje splnění izodeformační podmínky (2.2) ve směru vláken [24].



Obr. 2.20. Model jednosměrného kompozitu k určení jeho vlastností při podélném namáhání [24].

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m = \varepsilon_f \quad (2.2)$$

kde je:  $\varepsilon_c$ ,  $\varepsilon_f$  a  $\varepsilon_m$  – poměrné prodloužení kompozitu, vláken a matrice[-].

Výsledné zatížení působící na celý kompozit  $F_c$  se rozkládá do dvou složek  $F_f$  a  $F_m$ , což lze vyjádřit rovnicí (2.3). Síla  $F_f$  je přenášena vlákny a  $F_m$  přenášena maticí. Tuto rovnici lze dále upravit do tvaru (2.4).

$$F_c = F_f + F_m \quad (2.3)$$

$$\sigma_c = \frac{A_f}{A_c} \sigma_f + \frac{A_m}{A_c} \sigma_m = v_f \sigma_f + v_m \sigma_m \quad (2.4)$$

kde je:  $\sigma_f$  – napětí ve vláknech [MPa],

$\sigma_m$  – napětí v matici [MPa],

$A_f$ ,  $A_m$  a  $A_c$  – plochy průřezu složek [mm<sup>2</sup>],

$v_f$  a  $v_m$  – objemový podíl složek v kompozitu [-].

Jestliže jsou vlákna deformována elasticky, lze v nich napětí popsat Hookeovým zákonem (2.5).

$$\sigma_c = E_c \varepsilon_c, \quad \sigma_f = E_f \varepsilon_f \quad \text{a} \quad \sigma_m = E_m \varepsilon_m \quad (2.5)$$

kde je:  $E_c$ ,  $E_f$  a  $E_m$  – modul pružnosti kompozitu, vlákna a matrice [MPa].

Po dosazení Hookova zákona (2.5) do rovnice (2.4) obdržíme vztah (2.6).

$$E_c = E_f v_f + E_m v_m \quad (2.6)$$

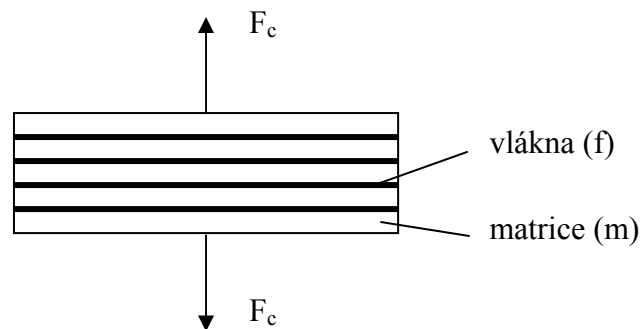
Vztahy (2.4) a (2.6) vyjadřují, že příspěvky vláken a matrice k průměrným vlastnostem kompozitu jsou úměrny jejich objemovým podílům. Takové vztahy se nazývají směšovací pravidla. Pro systémy složené z většího počtu komponent lze vztahy psát ve tvaru (2.7) a (2.8) [24, 25].

$$\sigma_c = \sum_{i=1}^n \sigma_i v_i \quad (2.7)$$

$$E_c = \sum_{i=1}^n E_i v_i \quad (2.8)$$

Jednoduchý matematický model ke studiu příčných vlastností kompozitů se nazývá Reussův model. Tento model lze vytvořit podobně jako model ke studiu podélných vlastností kompozitu. Vlákna předpokládáme stejnoměrná ve všech vlastnostech, nekonečná a v celém kompozitu rovnoběžná. Reussův model si lze schématicky představit podle obrázku 2.21. Tloušťka vláknových vrstev a vrstev matrice je úměrná jejich objemovému podílu. Potom prodloužení kompozitu  $\Delta l_c$  ve směru zatížení je součtem prodloužení vlákna  $\Delta l_f$  a prodloužení matrice  $\Delta l_m$  (2.9).

$$\Delta l_c = \Delta l_f + \Delta l_m \quad (2.9)$$



Obr. 2.21. Model k určení příčných vlastností jednosměrného kompozitu [24].

Prodloužení materiálu lze psát ve tvaru součinu poměrného prodloužení a efektivní tloušťky (2.10).

$$\Delta l_c = \varepsilon_c t_c, \quad \Delta l_f = \varepsilon_f t_f \quad \text{a} \quad \Delta l_m = \varepsilon_m t_m \quad (2.10)$$

kde je:  $\varepsilon_c$ ,  $\varepsilon_f$  a  $\varepsilon_m$  – poměrné prodloužení kompozitu, vláken a matrice [-],

$t_c$ ,  $t_f$  a  $t_m$  – efektivní tloušťka kompozitu, vláken a matrice [mm].

Po dosazení vztahů (2.10) do rovnice (2.9) získáme vztah (2.11).

$$\varepsilon_c t_c = \varepsilon_f t_f + \varepsilon_m t_m \quad (2.11)$$

Dělíme-li obě strany vztahu (2.11) tloušťkou kompozitu a uvážíme-li, že tloušťky jsou úměrné objemovým podílům. Předpokládáme-li, že vlákna i matrice se deformují elasticky, je možno poměrné prodloužení nahradit za použití Hookeova zákona (2.5) napětím a příslušným modulem pružnosti. Výsledkem těchto úprav je vztah (2.12).

$$\frac{\sigma_c}{E_c} = \frac{\sigma_f}{E_f} v_f + \frac{\sigma_m}{E_m} v_m \quad (2.12)$$

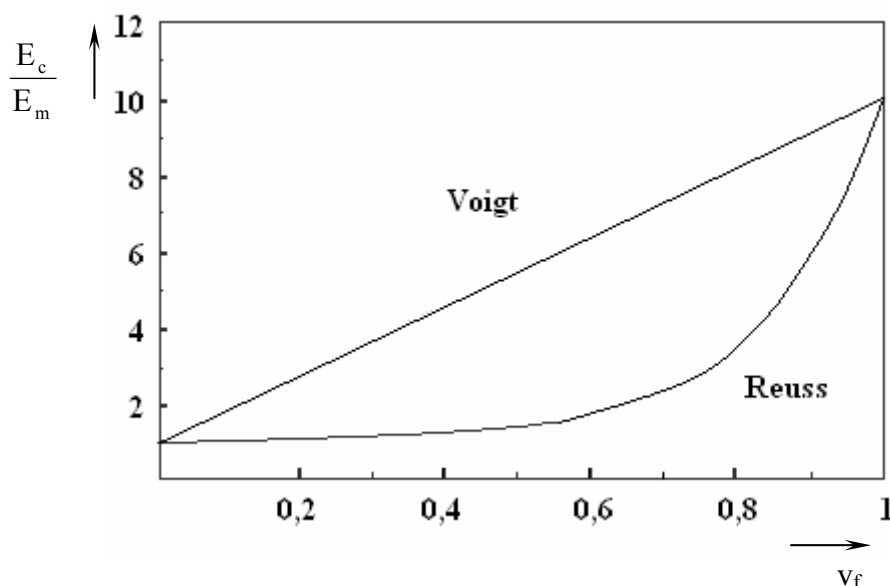
Poněvadž však je napětí ve vláknech a matrici stejné jako v kompozitu, zjednoduší předchozí vztah do tvaru (2.13).

$$\frac{1}{E_c} = \frac{v_f}{E_f} + \frac{v_m}{E_m} \quad (2.13)$$

Příčný modul kompozitu, který je vytvořen z  $n$  vrstev různých materiálů, získáme zobecněním vztahu (2.13) na (2.14).

$$E_c = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{v_i}{E_i}} \quad (2.14)$$

Reussův příčný modul kompozitu, určený vztahem (2.13), je v závislosti na objemovém podílu vyneseno v grafu 2.1. V tomto grafu je rovněž vynesena závislost Voigtova podélného modulu podle směšovacího pravidla (2.6). Z grafu 2.1 je patrné, že vliv vláken na zvyšování příčného modulu  $E_T$  je mnohem méně účinný než na zvyšování modulu podélného  $E_L$ . Pro paralelní uspořádání komponent (Voigtův model) lze obecně považovat za horní hranici modulu či jiné fyzikální vlastnosti kompozitních materiálů. Reussův model odpovídá sériovému zapojení komponent a udává dolní hranici fyzikálních vlastností kompozitů [24,25].



Graf 2.1. Podélný a příčný modul pružnosti kompozitu jako funkce objemového podílu vláken kompozitu [24].

Jednoduché modely popsány v předchozích odstavcích nejsou matematicky zcela přesné. Ve skutečném kompozitu nejsou v příčném průřezu rovnoběžná vlákna rozložená rovnoměrně, ale náhodně. Složité geometrické a silové poměry v této oblasti jsou příčinou toho, že se dosud nepodařilo odvodit obecné mikromechanické vztahy pro výpočet elastických vlastností vrstvy s nespojitými vlákny. Exaktní řešení bylo nalezeno pouze pro několik jednoduchých modelů. V praxi se proto používá rovnice Halpina a Tsaie, kteří upravili dřívější modelová řešení do jednoduché analytické formy a rozšířili jeho platnost pro různou geometrii ztužujících elementů. Tyto vztahy jsou jednoduché a lze jich přímo použít i pro konstrukční účely. Prognóza vlastností kompozitů těchto vztahů je docela přesná, nedosahuje-li objemový podíl vláken hodnoty blízké 1. Halpinův-Tsaiův vztah lze vyjádřit ve tvaru (2.15) [25].

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi \eta v_f}{1 - \eta v_f} \quad (2.15)$$

kde je:  $E_c$  – modul pružnosti v tahu kompozitu [MPa],

$E_m$  – modul pružnosti v tahu matrice [MPa],

$E_f$  – modul pružnosti v tahu fáze [MPa],

$v_f$  – objemový podíl vláken [-],


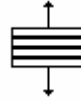
$\xi$  – míra vyztužení kompozitu [-].

$$a \quad \eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \xi} \quad (2.16)$$

Míra vyztužení kompozitu závisí na geometrii vláken, jejich rozložení v kompozitu a na podmínkách zatížení. V některých případech byly hodnoty  $\xi$  získány obecným řešením odpovídajících modelů, v jiných vyplynuly ze srovnání s numerickými mikromechanickými výpočty. V tabulce 2.4 jsou vztahy pro výpočet hodnoty  $\xi$ . U krátkých vláken je patrné, že  $\xi$  pro případ podélného modulu roste s tvarovým parametrem  $l/d$ , zatímco pro případ příčného modulu na délce vlákna nezávisí. Naproti tomu u dlouhých nespojitých vláken závisí hodnoty  $\xi$  obou typů modulů na délce vlákna [24, 25].



Tabulka 2.4 Hodnoty parametru  $\xi$  rovnice Halpina a Tsaie [25]

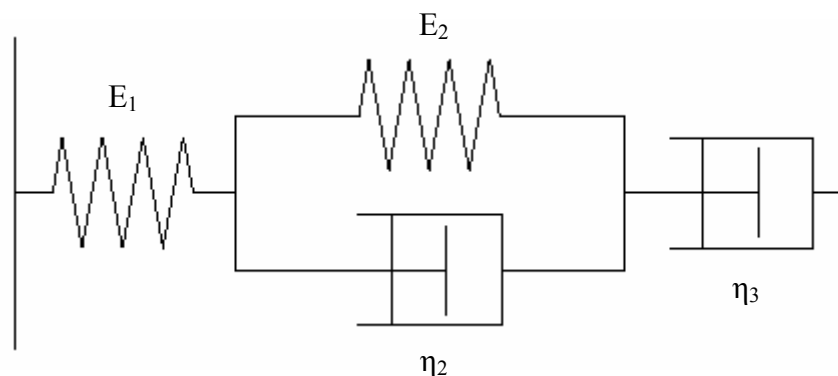
Modul Typ vlákn	podélný 	příčný 
Krátké	$\xi = 2 \frac{l}{d}$	$\xi = 2$
Dlouhé	$\xi = 2 \frac{d}{l}$	$\xi = 2 \frac{l}{d}$

Náhodně orientované kompozity s nespojitými vlákny jsou vyráběny proto, aby byly získány kompozity v podstatě izotropní ve své rovině. Problém určení vlastností náhodně orientovaných vláknových kompozitů je složitější. Následující rovnici (2.17) lze použít k určení modulu kompozitů obsahujících vlákna, která jsou náhodně orientována v rovině. Kde  $E_L$  a  $E_T$  jsou podélný a příčný modul usměrněného kompozitu s nespojitými vlákny, majícího stejný tvarový parametr vlákna a objemový podíl vláken jako uvažovaný kompozit [24].

$$E_N = \frac{3}{8}E_L + \frac{5}{8}E_T \quad (2.17)$$

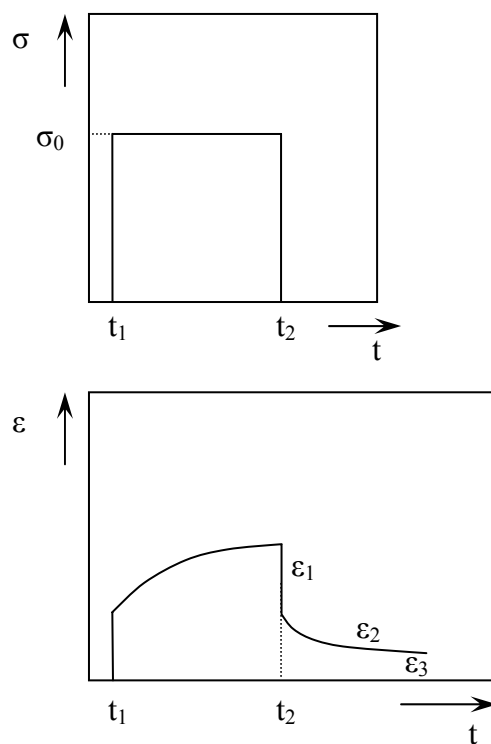
### 2.6.5 Viskoelastické chování

V makromolekulách mohou atomy zaujímat obecně různé prostorové uspořádání. Složitá struktura polymerů se projevuje i v jejich komplikovanějším deformačním chování závislé na působícím napětí, teplotě a času. Celková deformace je tedy časově závislá a takovéto chování je označováno jako viskoelastické chování.



Obr. 2.22. Tuckettův model znázorňující viskoelastické chování [3].

K charakteristice tohoto chování se využívá různě složitých reologických modelů. Pro podmínky creepu je vhodný čtyřparametrový model (obrázek 2.22), vystihující poměrně dobře chování lineárních polymerů. Podle tohoto modelu se celková deformace  $\varepsilon_c(\tau)$  v čase  $\tau$  skládá z deformace pružné časově nezávislé  $\varepsilon_1$  (platí Hookeův zákon), z deformace pružné časově závislé  $\varepsilon_2$  a z deformace trvalé  $\varepsilon_3$ , vzniklé tečením viskózního členu a viskozitě  $\eta_3$ . Deformace  $\varepsilon_1$  je určována tuhostí pružiny charakterizované modulem pružnosti  $E_1$ . Při zatížení se projeví deformace velikosti  $\varepsilon_1$  okamžitě, bez časového zpoždění. Rovněž po odtížení modelu tato deformace okamžitě vymizí. Trvalá deformace  $\varepsilon_3$  je znázorněna pístem pohybujícím se ve válci s kapalinou o viskozitě  $\eta_3$ . V okamžiku, kdy začne na píst působit vnější síla, pohybuje se konstantní rychlostí. Přestane-li působit, pohyb pístu okamžitě ustává. Velikost trvalé deformace je závislá na velikosti působícího napětí na čase. K charakterizaci elastické, časově závislé deformace  $\varepsilon_2$  je v modelu použito modelu složeného z paralelního uspořádání elastického členu s modulem pružnosti  $E_2$  a viskózního členu o viskozitě  $\eta_2$ . Po zatížení je deformace pružiny do původní polohy brzděna. Jde tedy o deformaci pružnou, ale závislou na čase [28, 29].

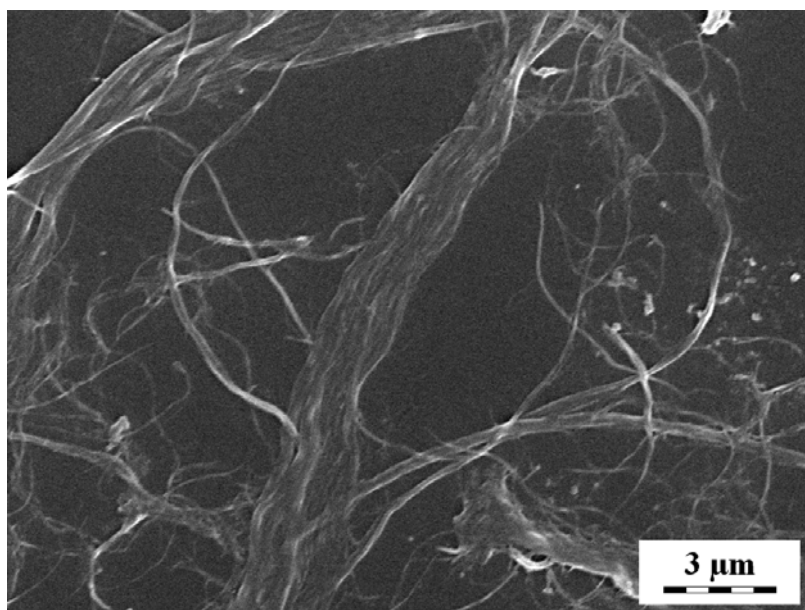


Graf 2.2. Schéma stanovení časově závislého modulu pružnosti [28].

## 3 Experimentální část

### 3.1 Materiál

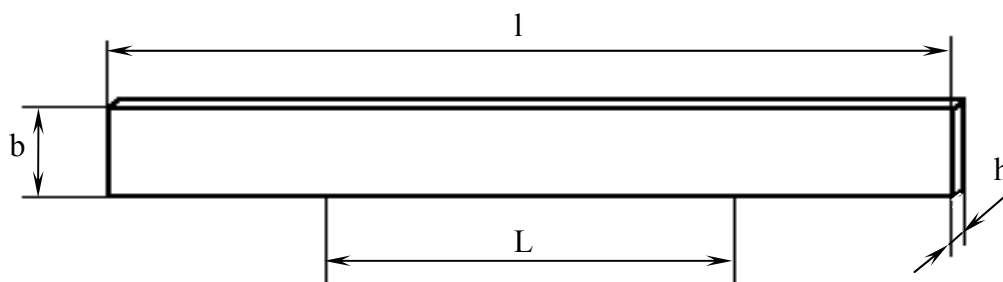
Pro přípravu vzorků byly použity dva základní materiály, a to celulózová kaše a PVA. Celulózová kaše byla získána mlecím procesem (viz kapitola 2.3.6.1) ze smrkového dřeva a obsahovala 2,2 hmot.-% celulózových vláken. Celulózová vlákna v této kaši dosahují nano rozměrů (obr. 3.1) [32]. Vodný roztok práškového PVA byl připraven smísením 20g PVA-prášku a 150 ml vody. Do takto připraveného roztoku PVA se podle typu vzorku zamíchalo 30g (typ I), 60g (typ II) a nebo 90g (typ III) celulózové kaše, čímž jsme získali 3 různé typy kompozitních materiálů s PVA-matricí a různým objemovým podílem celulózových vláken. Referenčním vzorkem pro tento experiment byl čistý PVA.



Obr. 3.1. Celulózová vlákna, rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) [32].

### 3.2 Příprava zkušebního tělesa

Pro přípravu zkušebních těles byla použita Petriho miska ošetřená silikonovou vrstvou, která ulehčovala vyjímání materiálu z misky. Připravený roztok byl nalit do Petriho misky umístěné na dokonale vodorovné podložce, kde se nechal přirozeně vysušit (doba vysychání přibližně 1 týden). Po vysušení a ztuhnutí materiálu byl vzorek ve formě disku vyjmut pomocí pinzety a ostrého nože. Tvar zkušebního tělesa byl po úvodních pokusech navrhnut ve formě pásku o šířce 10 mm (viz obr. 3.2).



b	šířka	$10,2 \pm 0,4\text{mm}$
h	tloušťka	$1,2 \pm 0,2\text{mm}$
L	počáteční vzdálenost čelistí	50mm
l	celková délka	$110 \div 140\text{mm}$

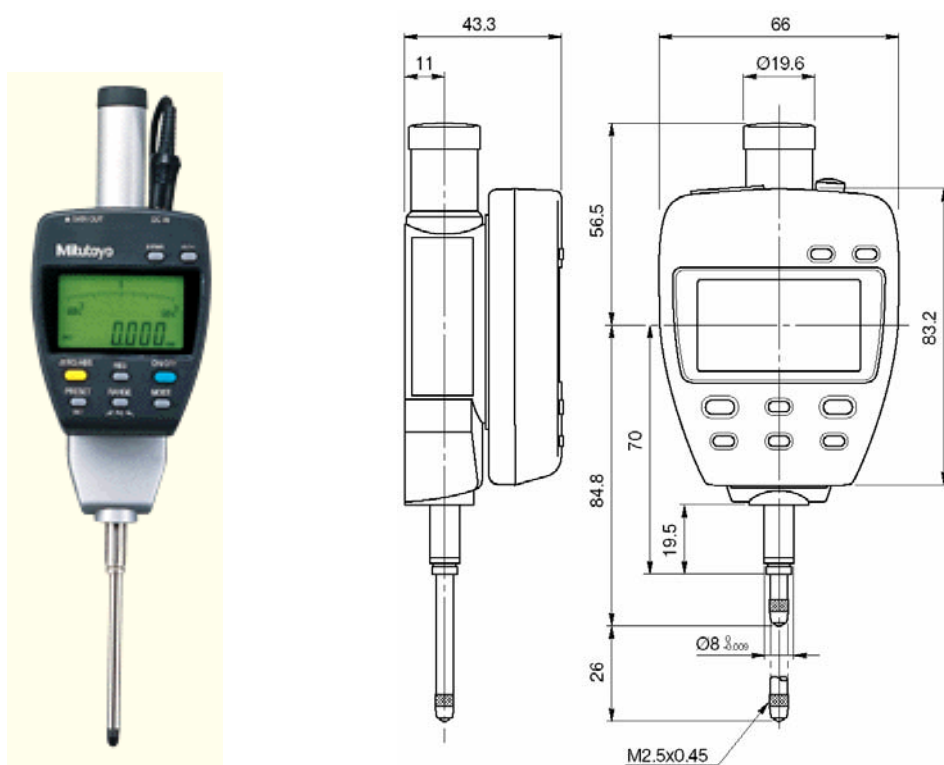
Obr. 3.2. Tvar a rozměry zkušebního tělesa.

K řezání vzorků byl použit řezák na papír s výsuvnou odlamovací čepelí, plastová (polyethylenová) podložka a hliníkové pravítko. Tyto pomůcky měly zabezpečit, aby byly zajištěny ostře řezané hrany bez vrubů. Vzhledem k tomu, že disky byly často mírně pokroucené, nebylo možné zajistit naprosto dokonalou rovnoběžnost hran. Pokroucení vznikalo z důvodu nestejnomyšerného vysychání. Disk nejdříve uschl na povrchu, dále u okrajů a pak až následně spodní vrstva a vnitřek disku. Všechny vzorky se ponechaly při laboratorní teplotě  $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$  a při 50 % relativní vlhkosti vzduchu alespoň 2 týdny uležet, aby došlo k dostatečnému vysušení. U prvních vzorků

tato skutečnost nebyla splněna, a proto při měření závislosti napětí a deformace se dosahovalo jiných naměřených hodnot než u vzorků dostatečně vysušených (viz graf 3.2 a tabulka 3.1).

### 3.3 Měření rozměrů zkušebních těles

Ve střední části (5 mm od konců vyznačené délky  $L$ ) každého zkušební tělesa byla změřena šířka  $b$  a tloušťka  $h$ . Pro měření byl použit elektronický úchylkoměr s absolutním kapacitním měřítkem ID-F150 DIGIMATIC ABSOLUTE od firmy Mitutoyo (obr. 3.3) upevněný do horizontálního měřicího stolku. Na úchylkoměru byl navolen měřicí krok 0,01 mm. Naměřené hodnoty vzorků jsou uvedeny v příloze A.



Obr. 3.3. Digitální úchylkoměr ID-F 150 DIGIMATIC ABSOLUTE [30].

### 3.4 Zkouška tahem

#### 3.4.1 Principy měření

Zkouška jednoosým tahem je základní mechanickou zkouškou, která se díky principu, jednoduchosti a účelnosti stala nejrozšířenější a nejuznávanější zkušební metodou mechanických vlastností pro prakticky všechny materiály. Princip zkoušky spočívá v přetržení zkušebního tělesa s cílem zjistit napěťové a deformační charakteristiky zkoušeného materiálu. Při zkoušení se předpokládá, že při prostém tahu vzniká ve zkušebním tělese rovnoměrná tzv. jednoosá napjatost. Během zkoušky se měří zatížení působící na zkušební těleso a prodloužení.



Obr. 3.4. Měřicí zařízení (vlevo) a upínací hlavy (vpravo) Instron 4204.

Tahová zkouška byla provedena na zařízení Instron 4204 při použití snímače o rozsahu 0,5 kN (viz obr. 3.4). Zkušební těleso jednoduchého tvaru (viz kapitola 3.2) bylo uchyceno do čelistí zkušebního stroje. Upevnění zkušebního tělesa v čelistech musí v maximální míře zabránit jeho vyklouzávání. Z tohoto důvodu bylo nutné obzvláště u vzorků z měkkého PVA dbát na stejnoměrné a pevné utažení čelistí. Pro stanovení tahových vlastností byla zvolena dle normy ČSN EN ISO 527-3 rychlost 50 mm/min, která je vhodná pro tahové zkoušky fólií a desek [33]. Pro snadnější vyhodnocení byla rychlost zatěžování u všech typů vzorků zachována. U vzorků z PVA byly předpokládány vysoké hodnoty prodloužení při přetržení. Z tohoto důvodu byla

počáteční vzdálenost mezi čelistmi omezena na 50 mm. V závislosti na maximálním dosaženém prodloužení a při vhodně zvolené zatěžovací rychlosti bylo zkušební těleso přetrženo během jedné minuty. Hodnoty zatěžující síly  $F$  a prodloužení  $\Delta L$  jsou díky počítačem vybavenému zařízení zaznamenávány a následně přepočítány na tahové napětí  $\sigma$  a poměrné prodloužení  $\varepsilon$  podle vztahu (3.1).

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3.1)$$

kde je:  $\sigma$  – tahové napětí [MPa],

$F$  – zatěžující osová síla [N],

$A_0$  – plocha počátečního příčného průřezu zkušební tělesa [mm<sup>2</sup>].

Hodnota jmenovitého poměrného prodloužení je zvětšení délky vztažené na jednotku původní vzdálenosti mezi čelistmi. Představuje celkové relativní poměrné prodloužení, ke kterému dojde podél volné délky zkušební tělesa (tj. ve vzdálenosti mezi čelistmi). Jmenovité poměrné prodloužení lze vyjádřit vztahem (3.2).

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3.2)$$

$$\Delta L = L - L_0 \quad (3.3)$$

kde je:  $\varepsilon$  – jmenovité poměrné prodloužení [-],

$L_0$  – počáteční vzdálenost mezi čelistmi [mm],

$\Delta L$  – zvětšení vzdálenosti mezi čelistmi [mm],

$L$  – délka deformovaného vzorku [mm].

Vynesáním závislosti tahového napětí  $\sigma$  na poměrném prodloužení  $\varepsilon$  získáváme pracovní diagram, z kterého lze odečíst další parametry jako například mez pevnosti  $R_m$ , modul pružnosti v tahu  $E$  aj.

Mez pevnosti v tahu  $\sigma_{\max}$  je maximální napětí v tahu vztažené k počáteční ploše příčného průřezu  $A_0$  zkušební tělesa. Mez pevnosti lze vypočítat pomocí vztahu (3.4).



$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{A_0} \quad (3.4)$$

kde je:  $\sigma_{\max}$  – maximální tahové napětí [MPa],

$F_{\max}$  – maximální zatěžující síla [N],

$A_0$  – plocha počátečního příčného průřezu zkušební tělesa [mm<sup>2</sup>].

Modul pružnosti  $E$  je definován podílem normálového napětí a příslušného poměrného prodloužení, ovšem v mezích, v nichž platí Hookův zákon [31]. Vzhledem k viskoelastickému chování polymerních materiálů většina jejich vlastností závisí nejen na teplotě, ale i na čase. U tahových vlastností způsobuje uvedený jev nelineární průběh křivek napětí-poměrné prodloužení dokonce i v oblasti lineární viskoelasticity. Tento efekt je zřejmý obzvláště v případě houževnatých polymerů. V důsledku toho nedává u těchto materiálů konvenční metoda (tangenta k počátečnímu bodu křivky napětí a poměrné prodloužení) spolehlivé hodnoty modulů. Proto metoda měření modulu pružnosti v tahu vychází ze dvou daných hodnot poměrných prodloužení, tj. 0,25 a 0,05%. Hodnota 0,25% byla zvolena z důvodu eliminování chyb, které jsou způsobené možnými náběhovými efekty pracovní křivky. Výpočet modulu pružnosti v tahu je definován vztahem (3.5) [34].

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (3.5)$$

kde je:  $E$  – modul pružnosti v tahu [MPa],

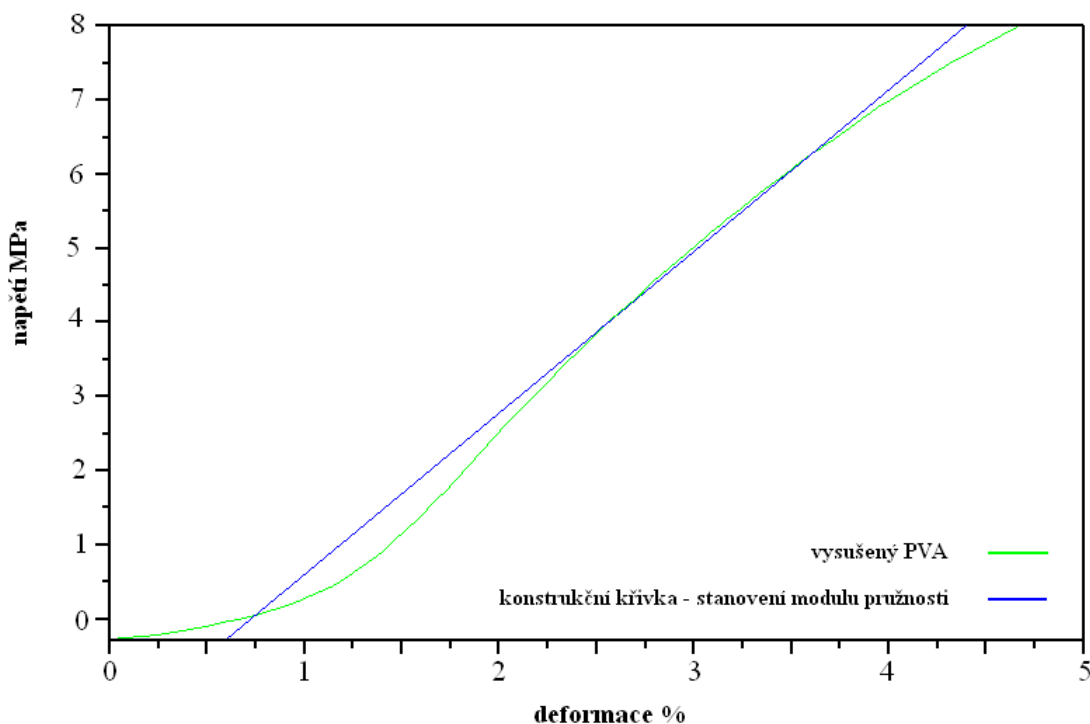
$\sigma_1$  – napětí naměřené při hodnotě poměrného prodloužení  $\varepsilon_1 = 0,0005$ ,

$\sigma_2$  – napětí naměřené při hodnotě poměrného prodloužení  $\varepsilon_2 = 0,0025$ .

Tahová zkouška byla provedena ve zkušební laboratoři firmy Cadence Innovation v Liberci. Zkouška probíhala při laboratorní teplotě cca  $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$  a při relativní vlhkosti prostředí cca 50%.

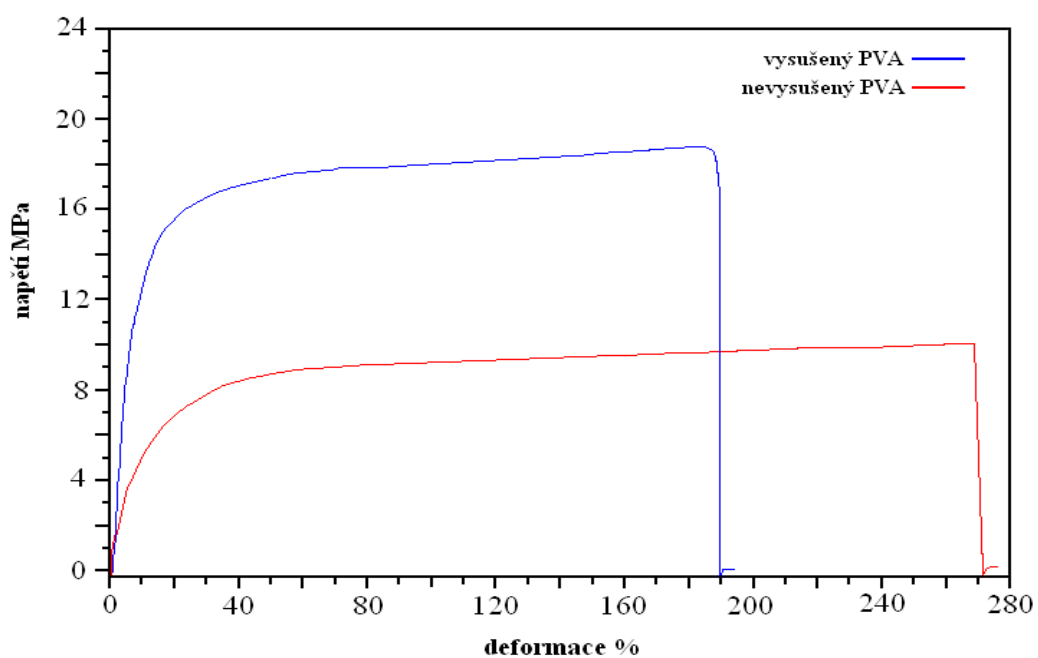
### 3.4.2 Výsledky měření

Měřené vzorky byly často pokroucené a vykazovaly viskoelastické chování. Aby byly eliminovány chyby způsobené náběhovými efekty tahové křivky, není hodnota modulu pružnosti určena z počáteční části tahové křivky. V grafu 3.1 je naznačen princip měření modulu pružnosti v tahu podle vztahu (3.5).

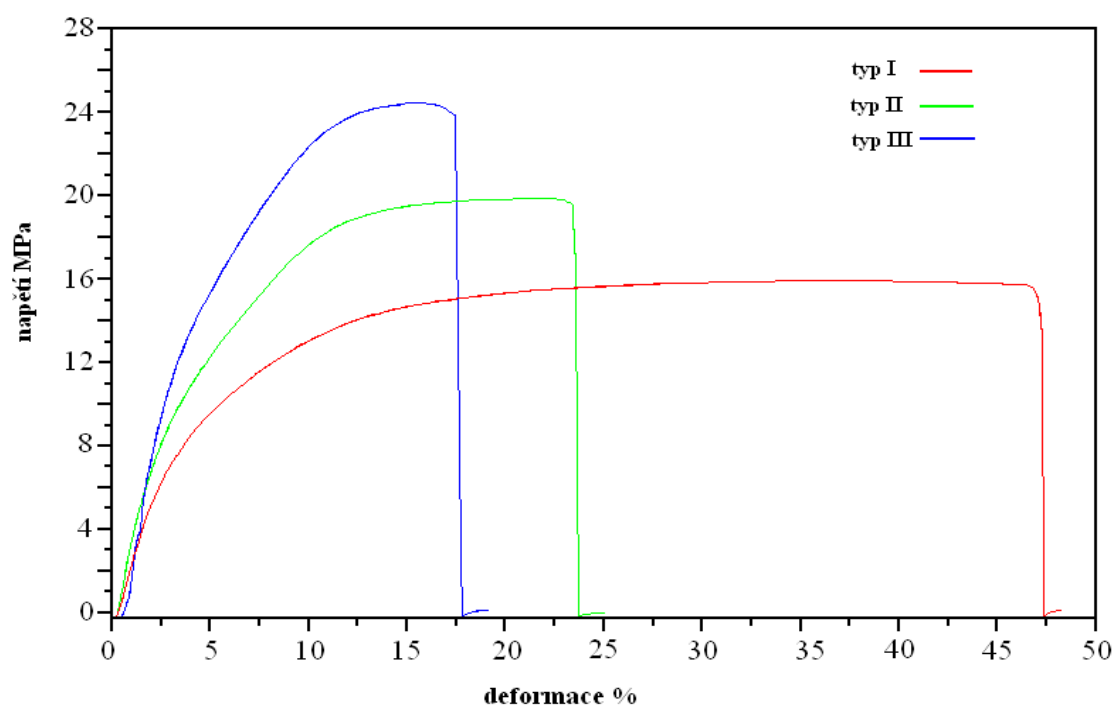


Graf 3.1. Metoda měření modulu pružnosti v tahu na příkladě vzorku z vysušeného PVA.

U výroby prvních měřených vzorků nebyla dodržena doba 14 dnů pro dostatečné vysušení. V grafu 3.2 jsou porovnány výsledné tahové křivky pro vysušený PVA a pro nedostatečně vysušený PVA. Vysušený PVA vykazuje oproti nevysušenému PVA o 92% vyšší pevnost, o 283 % vyšší modul pružnosti v tahu a o 30 % nižší deformaci. Z grafu 3.2 lze dále vyčíst, že se jedná o houževnatý polymerní materiál bez meze kluzu. Následující graf 3.3 porovnává hodnoty kompozitních materiálů s různým plněním. S rostoucím množstvím vláken se zvyšuje tuhost a pevnost kompozitního materiálu, naopak plasticita klesá.



Graf 3.2. Průměrná tahová křivka pro vysušený a nevysušený PVA.



Graf 3.3. Závislost deformace na napětí pro kompozitní materiál s rozdílným objemovým podílem vláken.

Tabulka 3.1 Průměrné naměřené hodnoty meze pevnosti, maximální deformace a modulu pružnosti v tahu pro jednotlivé druhy vzorků

Typ vzorku	$\bar{\sigma}_{\max}$ [MPa]	$s(\sigma_{\max})$ [MPa]	$\bar{\epsilon}_{\max}$ [MPa]	$s(\epsilon_{\max})$ [MPa]	$\bar{E}$ [MPa]	$s(E)$ [MPa]
I*	12,0	0,6	62,0	6,0	131	14
I	16,0	2,0	40,0	7,0	279	46
II	22,3	0,6	24,0	3,0	385	13
	21,0	1,0	23,0	3,0	387	29
III	24,4	0,8	14,0	1,0	514	27
	27,3	0,8	16,6	0,9	527	32
PVA*	9,8	0,7	269,0	47,0	53	4
PVA	19,0	3,0	190,0	58,0	203	34

\*nedostatečně vysušený vzorek

V tabulce 3.1 jsou shrnuty průměrné naměřené hodnoty meze pevnosti, maximální deformace a modulu pružnosti v tahu pro všechny druhy vzorků, které byly v tomto experimentu zkoumány. V příloze B jsou uvedeny konkrétní naměřené hodnoty, z kterých byly vypočteny hodnoty v tabulce 3.1. U vzorků typu I a I\* je patrný rozdíl hodnot modulu pružnosti v tahu a maximální deformace. Tyto rozdíly jsou způsobeny nedostatečným vysušením vzorku typu I\*.

## 3.5 Mikroskopie

### 3.5.1 Principy měření

Pro posouzení struktury vzorků byly použity dvě rozdílné metody, a to světelná a rastrovací elektronová (SEM) mikroskopie.

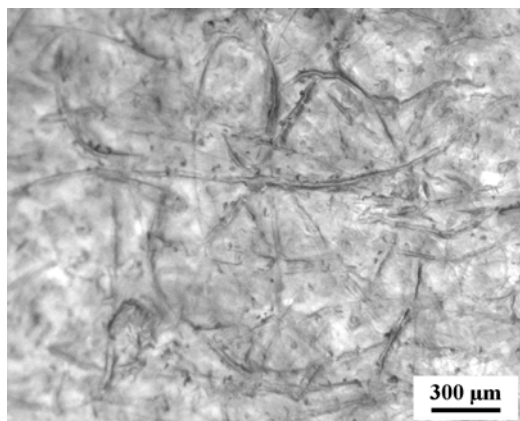
Uspořádání vláken v polymerní matrici bylo mikroskopicky sledováno při malém zvětšení, tak aby nebylo nutné používat speciálně preparovaný vzorek. Vzorky byly

mikroskopovány v procházejícím světle stereomikroskopu SMZ-2T značky Nikon. Zvětšení bylo kalibrováno objektivovým mikrometrem.

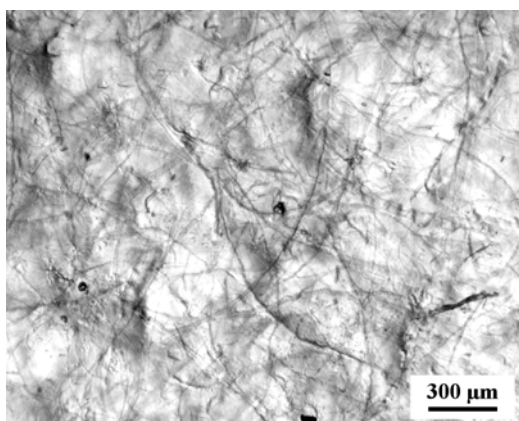
SEM byla použita pro zhodnocení vnitřní struktury vzorků. Vzorky byly posuzovány z lomových ploch, vzniklých při tahové zkoušce. Pro tuto metodu je nutné povrch vzorku vhodným způsobem upravit. Část vzorku s lomovou plochou byla odříznuta a přilepena vodivou pastou k podložce. Preparáty byly poté všestranně pokoveny tenkou vrstvou platiny o tloušťce 4 nm. Pokovení povrchu bylo provedeno technikou katodového rozprašování ve vakuu (naprašovací zařízení SCD-050, BALTEC, Lichtenštejnsko). K hodnocení preparátů a zhotovení mikroskopických snímků bylo použito rastrovacího elektronového mikroskopu Vega 5130 (TESCAN, Česká republika).

### **3.5.2 Výsledky měření**

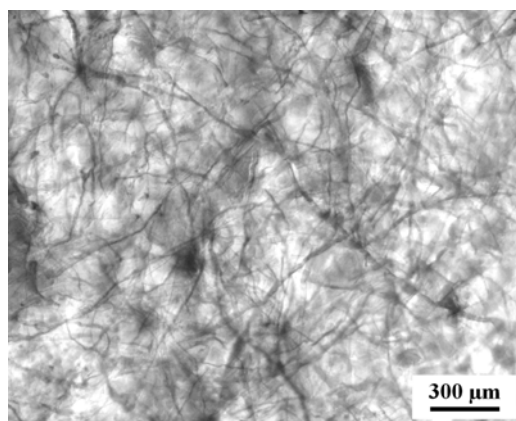
Výsledky světelné mikroskopie potvrdily, že se jedná o kompozitní materiál s vlákny náhodně orientovanými v rovině. Vlákná byla poměrně dobře dispergována. Z důvodu nízkého rozlišení mikroskopu a velice dobré adheze mezi vlákny a matricí, bylo možné určit délku vláken jen přibližně. Délka vláken ve vzorcích dosahovala 1 až 1,5 mm. Hladkost povrchu vzorků u typu II a III je ve srovnání s povrchem vzorku typu I podstatně nižší. Domnívám se, že tato nerovnost je způsobena vyšším množstvím vláken ve vzorcích II a III, pak vlákna u povrchu vzorku nedovolí při vysychání vody vzniku hladkého povrchu. V oblastech poblíž lomových ploch, kde došlo k deformaci matrice, se od vláken tvoří drobné trhlinky. Porovnáním obr. 3.5 a 3.6 lze pozorovat rozdíly mezi oblastí nezdeformovanou a oblastí zdeformovanou. Zdeformovaná oblast je méně průsvitná, protože se v matrici vytvořily již zmíněné trhlinky. Ve všech vzorcích jsou ve větší či menší míře pozorovány póry a bubliny.



Obr. 3.5a

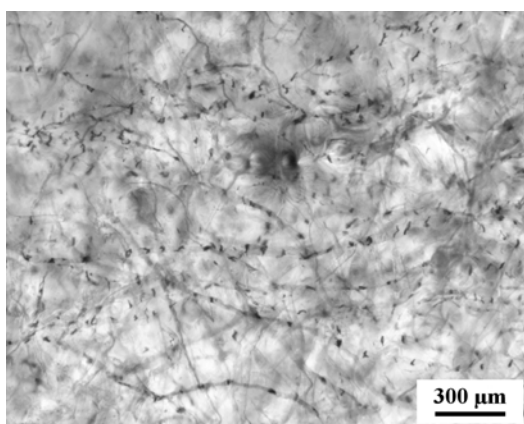


Obr. 3.5b

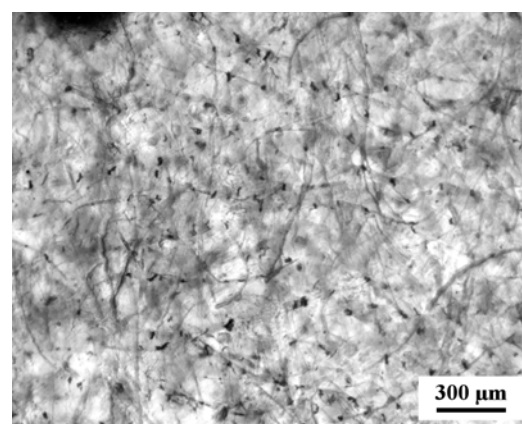


Obr. 3.5c

Obr. 3.5. Nedeformovaná oblasť vzorku kompozitu typu III (a) a kompozitu I (b,c). Světelná mikroskopie.



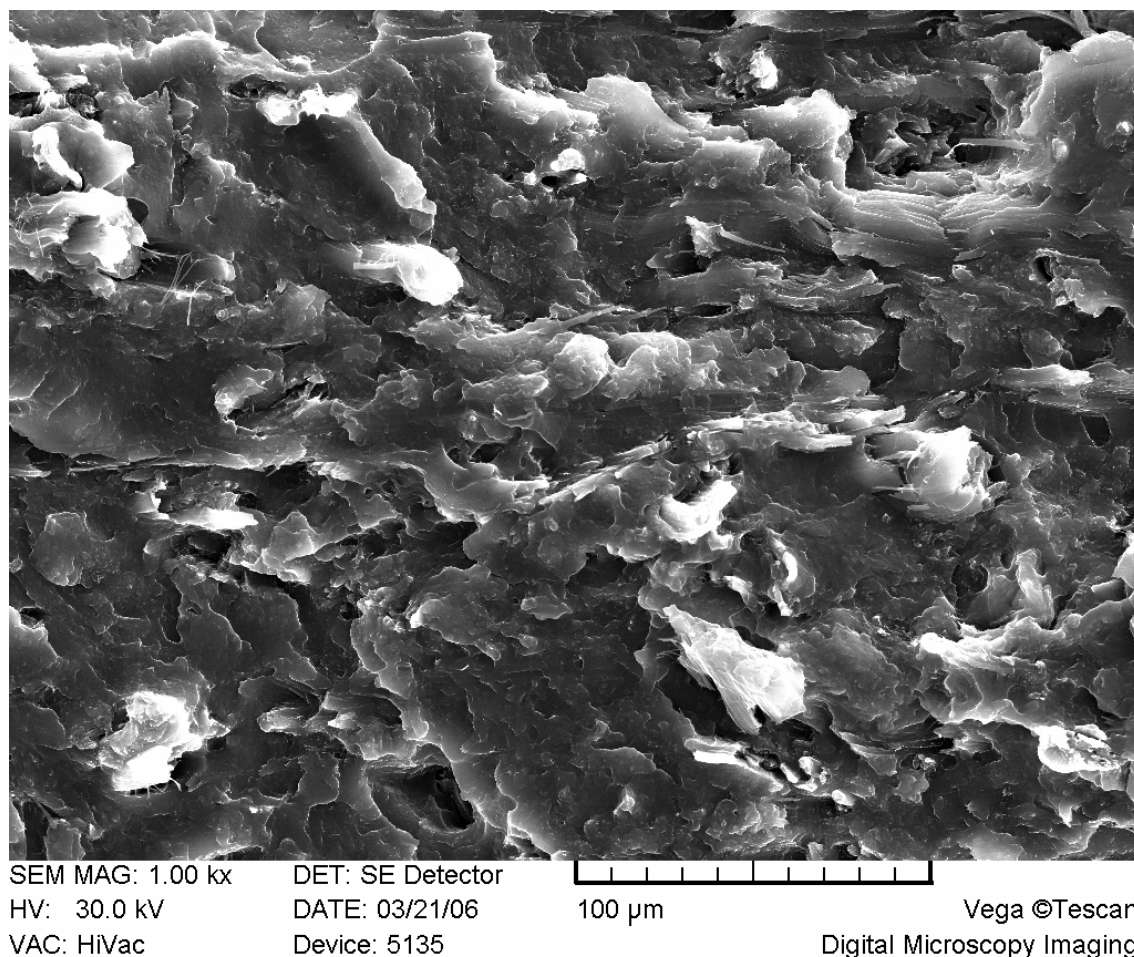
Obr. 3.6a



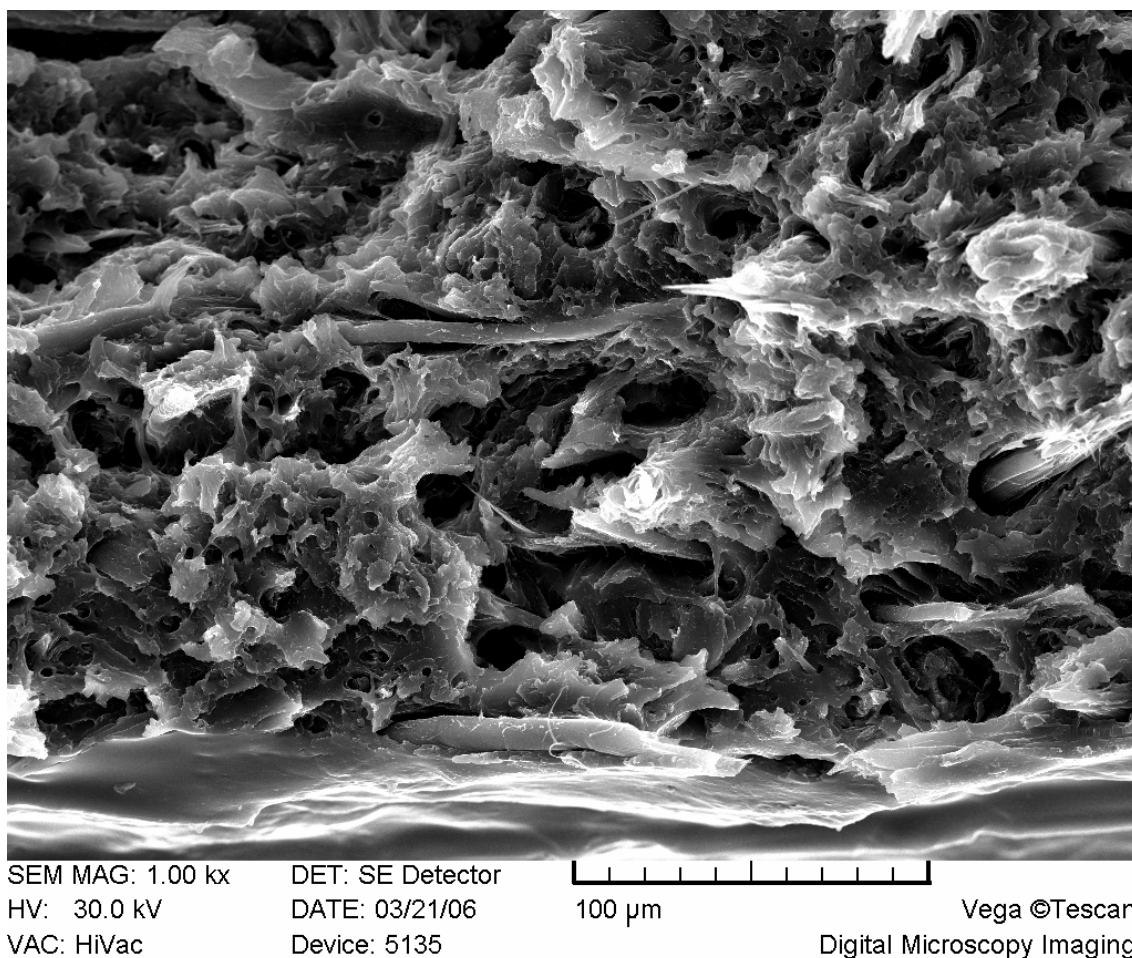
Obr. 3.6b

Obr. 3.6. Zdeformovaná oblasť vzorku kompozitního materiálu typu I (a,b). Světelná mikroskopie.

Na snímcích SEM jsou patrné značně komplikované lomové plochy, což je důsledek plastické deformace a přítomnosti vláken (viz obr. 3.7). Vlákná pozorovaná v kompozitu mají tloušťku kolem 5  $\mu\text{m}$ . V několika případech se vyskytují i vlákná plochá, která dosahují tloušťky 5  $\mu\text{m}$  a šířky 30  $\mu\text{m}$ . Z mikroskopických snímků nebylo možné zjistit, zda se jedná o vlákno jednoduché nebo složené (díky pokovení se i svazky vláken mohou jevit jako individuální vlákna). Na vláknech byly nalezeny ulpělé kousky matrice a v matrici nebyly pozorovány krátery, které vznikají vytržením vlákn z matrice (viz obr. 3.8). Další snímky rastrovací elektronové mikroskopie jsou v příloze C.



Obr. 3.7. Lomová plocha s vyčnívajícími kousky vláken kompozitu typu III. SEM.



Obr. 3.8. Vlákna s ulpělými kousky matrice na lomové ploše vzorku kompozitního materiálu typu III. SEM.

## 3.6 Výpočty

### 3.6.1 Kritická délka vlákna

Kritická délka vlákna patří k základním charakteristikám kompozitů s nespojitými vlákny. Jestliže délka vlákna v kompozitu je vyšší než kritická délka vlákna, jedná se o kompozit s dlouhými vlákny. V případě, že vlákna v kompozitu jsou kratší



než kritická délka vlákna, jedná se o kompozit s krátkými vlákny. Pro výpočet kritické délky vlákna byl použit vztah (2.1) uvedený v kapitole 2.3.3.

Ze snímku SEM bylo určeno, že mezi vláknem a matricí je velice dobrá adheze. Za tohoto předpokladu lze tedy tvrdit, že smykové napětí na rozhraní je podél vlákna konstantní a je rovno napětí na mezi kluzu ve smyku  $\tau_m$  matrice. Z teorie napětí v šikmém řezu tyče namáhané tahem je výpočet smykového napětí dán vztahem (3.6).

$$\tau = \frac{\sigma}{2} \sin 2\alpha \quad (3.6)$$

kde je:  $\tau$  – smykové napětí [MPa],

$\sigma$  – tahové napětí [MPa],

$\alpha$  – úhel, pod kterým je veden myšlený řez [rad].

Maximální smykové napětí je definováno jako největší tečné napětí působící pod úhlem  $\pi/4$ . Dosazením tohoto úhlu do vztahu (3.6) získáme jednodušší výraz (3.7).

$$\tau_{\max} = \frac{\sigma_{\max}}{2} \quad (3.7)$$

Jestliže všeobecné vztahy (3.6) a (3.7) dosadíme do vztahu (2.1) a obě strany vynásobíme průměrem vlákna  $d$ , získáme vztah (3.8) pro výpočet kritické délky vlákna.

$$l_{\text{cr}} = \frac{d \cdot \sigma_f}{\sigma_m} \quad (3.8)$$

kde je:  $l_{\text{cr}}$  – kritická délka vlákna [mm],

$d$  – průměr vlákna [mm],

$\sigma_f$  – mez pevnosti vlákna [MPa],

$\sigma_m$  – mez pevnosti matrice [MPa].

Do vztahu (3.8) byly dosazeny konkrétní hodnoty tohoto experimentu, a to průměr vlákna určený z SEM je 5  $\mu\text{m}$ , teoretická mez pevnosti vlákna je 400 MPa [1, 3] a mez pevnosti matrice určené z tahové zkoušky PVA je 19 MPa. Vypočtená kritická délka

vlákna je 0,11 mm. Délka celulóзовého vlákna určená ze snímků světelné mikroskopie je přibližně 1 až 1,5 mm. Z tohoto vyplývá, že se jedná o dlouhoválnový kompozit, neboť délka vlákna je větší než vypočtená kritická délka vlákna.

### 3.6.2 Objemové podíly složek kompozitních materiálů

V důsledku vysoké viskozity celulóзовé kaše a roztoku PVA docházelo ke vzniku pórů a bublin. Pro určení objemových podílů vláken ( $v_f$ ), matrice ( $v_m$ ) a vzniklých pórů a bublin ( $v_{p\acute{o}r}$ ) bylo použito vztahů (3.9). Předpokladem těchto výpočtů je, že není brán v úvahu podíl vody, který se díky přirozené navlhavosti obou materiálů ve vzorcích vyskytuje.

$$v_f = \frac{V_f}{V_{celk}}, \quad v_m = \frac{V_m}{V_{celk}} \quad a \quad v_{p\acute{o}r} = 1 - v_f - v_m \quad (3.9)$$

kde je:  $V_f$  – objem vláken v kompozitu [ $mm^3$ ],

$V_m$  – objem matrice v kompozitu [ $mm^3$ ],

$V_{celk}$  – celkový objem kompozitu [ $mm^3$ ].

Celkový objem kompozitu je dán objemem celého disku kompozitu, který byl vyjmut z Petriho misky. Průměr disku je pro všechny typy vzorků přibližně 7,3 cm. Tloušťka disku pro jednotlivé typy kompozitů je průměrná tloušťka vzorků (viz příloha A), která byla změřena digitálním úchylkoměrem (viz kapitola 3.3). Objem vláken v kompozitu byl vypočítán z podílu hmotnosti celulóзовých vláken a hustoty celulóзовých vláken. Hustota celulóзовých vláken je  $1,57 \text{ g/cm}^3$ . Hmotnost celulóзовých vláken v kompozitu se liší podle typu vzorku. Ve vzorku typu I je 0,66 g celulóзовých vláken, v typu II je 1,32 g celulóзовých vláken a v typu III je 1,98 g vláken. Stejným způsobem byl určen i objem matrice. Hustota PVA je  $1,31 \text{ g/cm}^3$  a hmotnost PVA u všech typů vzorků byla 20 g. V tabulce 3.2 jsou uvedeny vypočtené objemové podíly složek kompozitů použitých v tomto experimentu.

Tabulka 3.2 Objemové podíly složek zkoušených kompozitů

Typ vzorku	Datum měření	$m_f$ [g]	$v_f$ [%]	$v_m$ [%]	$v_{p\acute{o}r}$ [%]
<b>I</b>	21.2.2006*	0,66	2	77	21
	16.3.2006		2	81	17
<b>II</b>	16.3.2006	1,32	4	79	17
	20.4.2006		5	86	9
<b>III</b>	16.3.2006	1,98	6	77	16
	20.4.2006		7	85	8

\*nedostatečně vysušený vzorek

### 3.6.3 Modul pružnosti vláken

#### 3.6.3.1 Výpočtový model podle Halpin-Tsaie

Pro výpočet náhodně orientovaného kompozitu s nespojitými vlákny je nutné určit podélný a příčný modul usměrněného vláknového kompozitu. Podélný modul  $E_L$  lze určit podle vztahů (2.15) a (2.16). Hodnota míry vyztužení kompozitu byla zvolena z tabulky 2.4 pro podélný modul a dlouhé vlákno. Dlouhé vlákno bylo zvoleno, protože délka celulózových vláken použitých v tomto experimentu je větší než kritická délka vlákna (důkaz v kapitole 3.6.1). Dosazením parametrů  $\xi$  z tabulky 2.4 do všeobecných rovnic (2.15) a (2.16) získáme vztahy (3.10) a (3.11) pro výpočet podélného modulu pružnosti kompozitu s dlouhými vlákny.

$$E_L = E_m \frac{1 + \left(2 \frac{l}{d}\right) v_f \eta_L}{1 - \eta_L v_f} \quad (3.10)$$

$$\text{kde } \eta_L = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \left(2 \frac{l}{d}\right)} \quad (3.11)$$

Obdobným způsobem se získaly vztahy (3.12) a (3.13) pro výpočet příčného modulu pružnosti  $E_T$  kompozitu s dlouhými vlákny.

$$E_T = E_m \frac{1 + \left(2 \frac{d}{l}\right) v_f \eta_T}{1 - \eta_T v_f} \quad (3.12)$$

$$\text{kde } \eta_T = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \left(2 \frac{d}{l}\right)} \quad (3.13)$$

Moduly  $E_L$  a  $E_T$  se dále dosadí do rovnice (2.17), čímž se získá rovnice (3.14) pro výpočet modulu kompozitu obsahující vlákna, která jsou náhodně orientována v rovině.

$$\frac{E_N}{E_m} = \frac{3}{8} \cdot \frac{E_f \left(1 + 2 \frac{1}{d} v_f\right) + 2 \frac{1}{d} E_m (1 - v_f)}{E_f (1 - v_f) + E_m \left(2 \frac{1}{c} + v_f\right)} + \frac{5}{8} \cdot \frac{E_f \left(1 + 2 \frac{d}{l} v_f\right) + 2 \frac{d}{l} E_m (1 - v_f)}{E_f (1 - v_f) + E_m \left(2 \frac{d}{l} + v_f\right)} \quad (3.14)$$

V našem případě je v rovnici (3.14) jedinou neznámou hodnota modulu pružnosti vlákna  $E_f$ , ostatní hodnoty byly určeny experimentálně. Tyto hodnoty jsou shrnuty v tabulce 3.3, ve které jsou taktéž uvedeny vypočtené moduly pružnosti celulóзовých vláken na základě vztahu (3.14).

Tabulka 3.3 Moduly pružnosti celulóзовých vláken  $E_f$  vypočtené na základě modelu podle Halpin-Tsaie

Typ vzorku	d [μm]	l [mm]	v <sub>f</sub> [-]	v <sub>m</sub> [-]	v <sub>pór</sub> [-]	E <sub>m</sub> [MPa]	E <sub>N</sub> [MPa]	E <sub>f</sub> [GPa]		
I	5	1,5	0,02*	0,77*	0,21*	53*	131*	15,15*		
			0,02	0,81	0,17	203	279	10,83		
II			0,04	0,79	0,17		385	13,19		
			0,05	0,86	0,09		387	10,42		
III			0,06	0,77	0,16		514	15,23		
			0,07	0,85	0,08		527	13,39		
				Průměrná hodnota $\bar{E}_f$ [GPa]				13		
				Směrodatná odchylka s(E <sub>f</sub> ) [GPa]				2		

\*nedostatečně vysušený vzorek  
 $E_f$  vypočteno dle vztahu (3.14)

### 3.6.3.2 Výpočtový model podle Voigta v kombinaci s modelem Halpin-Tsaie

Pro tento druh výpočtu byl podélný modul  $E_L$  vypočten ze směšovacího pravidla (2.8). V tomto případě je do výpočtu zahrnut i objemový podíl pórů a bublin. Vzhledem k tomu, že modul pružnosti je pro póry a bubliny roven nule, člen  $E_{p\acute{o}r} v_{p\acute{o}r}$  ze vztahu vymizí a získá se tak vztah (3.15).

$$E_L = E_f v_f + E_m v_m \quad (3.15)$$

Pro výpočet příčného modulu byly použity Halpin-Tsaiovy vztahy (3.12) a (3.13), stejně jako v kapitole 3.6.3.1. Po dosazení vztahů (3.12), (3.13) a (3.15) do rovnice (2.17) získáváme vztah pro výpočet modulu pružnosti kompozitu s náhodně orientovanými vlákny podle Voigta v kombinaci s modelem Halpin-Tsaie (3.16). Hodnoty potřebné pro výpočet modulu pružnosti celulóзовých vláken a výsledné hodnoty modulu pružnosti vláken jsou uvedeny v tabulce 3.4.

$$E_N = \frac{3}{8}(E_f v_f + E_m v_m) + \frac{5}{8}E_m \frac{E_f \left(1 + 2\frac{d}{l}v_f\right) + 2\frac{d}{l}E_m(1 - v_f)}{E_f(1 - v_f) + E_m \left(2\frac{d}{l} + v_f\right)} \quad (3.16)$$

Tabulka 3.4 Hodnoty modulu pružnosti vláken  $E_f$  získané na základě výpočtového modelu Voigta v kombinaci s modelem Halpin-Tsaie

Typ vzorku	d [μm]	l [mm]	v <sub>f</sub> [-]	v <sub>m</sub> [-]	v <sub>pór</sub> [-]	E <sub>m</sub> [MPa]	E <sub>N</sub> [MPa]	E <sub>f</sub> [GPa]
I	5	1,5	0,02*	0,71*	0,27*	53*	129*	11,08*
			0,02	0,81	0,17	203	279	11,72
II			0,04	0,79	0,17		385	12,85
			0,05	0,86	0,09		387	10,03
III			0,06	0,77	0,16		514	14,24
			0,07	0,85	0,08		527	12,42
				Průměrná hodnota $\bar{E}_f$ [GPa]				12
				Směrodatná odchylka s(E <sub>f</sub> ) [GPa]				1

\*nedostatečně vysušený vzorek

$E_f$  vypočteno dle vztahu (3.16)

### 3.6.3.3 Výpočtový model podle Reusse v kombinaci s modelem Halpin-Tsaie

Pro tento model byl výpočet pro příčný modul  $E_T$  získán ze vztahu (2.14). V tomto případě nelze zahrnout do výpočtu póry a bubliny, neboť by docházelo k dělení nulou, což je chybný matematický úkon. Za tohoto předpokladu, lze vyjádřit příčný modul vztahem (3.17).

$$E_T = \frac{E_m E_f}{E_m v_f + E_f v_m} \quad (3.17)$$

Podélný modul byl vypočítán ze vztahů Halpin-Tsaie (3.10) a (3.11). Stejným principem jako v předešlých kapitolách byly vztahy pro  $E_L$  a  $E_T$  dosazeny do rovnice (2.17). Výsledný vztah pro výpočet modulu pružnosti kompozitu s náhodně orientovanými vlákny v rovině je ve tvaru (3.18). Hodnoty potřebné pro tento výpočet a výsledné hodnoty modulu pružnosti  $E_f$  jsou uvedeny v tabulce 3.5.

$$E_N = \frac{3}{8} \cdot E_m \frac{E_f \left( 1 + 2 \frac{l}{d} v_f \right) + 2 \frac{l}{d} E_m (1 - v_f)}{E_f (1 - v_f) + E_m \left( 2 \frac{l}{d} + v_f \right)} + \frac{5}{8} \cdot \frac{E_m E_f}{E_m v_f + E_f v_m} \quad (3.18)$$

Tabulka 3.5 Hodnoty modulu pružnosti vláken  $E_f$  vypočtené z modelu Reusse v kombinaci s modelem Halpin-Tsaie

Typ vzorku	d [μm]	l [mm]	v <sub>f</sub> [-]	v <sub>m</sub> [-]	v <sub>pór</sub> [-]	E <sub>m</sub> [MPa]	E <sub>N</sub> [MPa]	E <sub>f</sub> [GPa]
I	5	1,5	0,02*	0,71*	0,27*	53*	131*	11,74*
			0,02	0,81	0,17	203	279	6,65
II			0,04	0,79	0,17		385	10,88
			0,05	0,86	0,09		387	9,50
III			0,06	0,77	0,16		514	13,54
			0,07	0,85	0,08	527	12,75	
				Průměrná hodnota $\bar{E}_f$ [GPa]				11
				Směrodatná odchylka s(E <sub>f</sub> ) [GPa]				2

\*nedostatečně vysušený vzorek  
 $E_f$  vypočteno dle vztahu (3.18)

### 3.6.3.4 Výpočtový model podle Reusse v kombinaci s modelem Voigta

Poslední možnou kombinací je použití vztahů podle Reusse a Voigta. Při tomto výpočtu se pro podélný modul  $E_L$  využívá upraveného Voigtova vztahu (3.15), který byl popsán

v kapitole 3.6.3.2. Příčný modul  $E_T$  je získán z upraveného Reussova vztahu (3.17) uvedeného v předchozí kapitole 3.6.3.3. Po dosazení obou těchto vztahů do rovnice (2.17) lze dospět ke vztahu (3.19), který vyjadřuje výpočet modulu pružnosti kompozitu s náhodně orientovanými vlákny v rovině podle Reusse v kombinaci s modelem Voigta. V tabulce 3.6 jsou vypočtené hodnoty modulu pružnosti vláken  $E_f$  na základě vztahu (3.19).

$$E_N = \frac{3}{8} \cdot (E_f v_f + E_m v_m) + \frac{5}{8} \cdot \frac{E_m E_f}{E_m v_f + E_f v_m} \quad (3.19)$$

Tabulka 3.6 Modul pružnosti celulóзовých vláken  $E_f$  vypočtené z kombinace Reussova a Voigtova vztahu

Typ vzorku	d [μm]	l [mm]	v <sub>f</sub> [-]	v <sub>m</sub> [-]	v <sub>pór</sub> [-]	E <sub>m</sub> [MPa]	E <sub>N</sub> [MPa]	E <sub>f</sub> [GPa]
I	5	1,5	0,02*	0,71*	0,27*	53*	131*	9,37*
			0,02	0,81	0,17	203	279	8,11
II			0,04	0,79	0,17		385	10,96
			0,05	0,86	0,09		387	9,29
III			0,06	0,77	0,16		514	12,92
			0,07	0,85	0,08		527	11,93
				Průměrná hodnota $\bar{E}_f$ [GPa]				10
				Směrodatná odchylka s(E <sub>f</sub> ) [GPa]				2

\*nedostatečně vysušený vzorek

$E_f$  vypočteno dle vztahu (3.19)

### 3.6.3.5 Pevnost vlákna

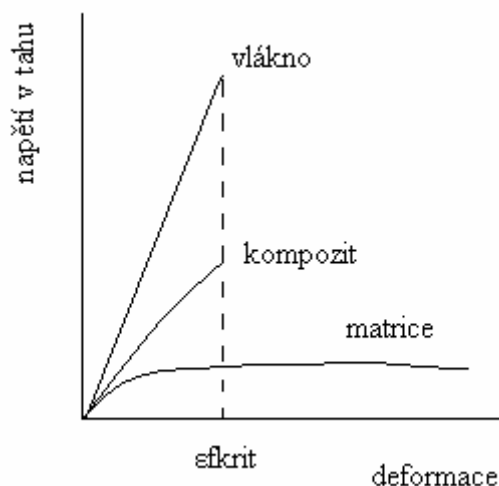
Je-li délka vlákna větší než kritická délka, mohou být vlákna napjata na svou průměrnou pevnost. V takovém případě lze předpokládat, že lom vlákna vznikne, je-li maximální



napětí vlákna rovno mezní pevnosti vlákna. Pevnost vlákna  $\sigma_f$  lze vypočítat pomocí vztahu (3.20).

$$\sigma_f = \frac{\sigma_N - v_m \cdot (\sigma_m)_{\varepsilon_{fKrit}}}{\left(1 - \frac{l_c}{2 \cdot l}\right) \cdot v_f} \quad (3.20)$$

Ve vztahu (3.19) je  $\sigma_N$  experimentálně naměřená pevnost kompozitu. Hodnota  $(\sigma_m)_{\varepsilon_{fKrit}}$  je napětí matrice při lomové deformaci vlákna  $\varepsilon_{fKrit}$ , neboť u kompozitů s křehkými vlákny dochází k jejich porušení, dojde-li k přetržení vláken. Tato situace je znázorněna na obr. 3.9 [24].



Obr. 3.9. Pracovní diagram pro hypotetické kompozity s křehkými vlákny v houževnaté matrici [24].

Je-li délka vláken značně větší než kritická délka vlákna, pak se chování kompozitů s nespojitými vlákny blíží chování kompozitů s vlákny spojitými [24]. Za těchto předpokladů lze pevnost vlákna počítat ze vztahu (2.7) uvedeném v kapitole 2.5.4. Také v tomto vztahu se předpokládá, že k lomu kompozitu dojde následkem porušení vláken. Po dosazení  $(\sigma_m)_{\varepsilon_{fKrit}}$  do vztahu (2.7) a několika matematických úpravách dostaneme další možný vztah (3.21) pro výpočet pevnosti vláken  $\sigma'_f$ .

$$\sigma'_f = \frac{\sigma_N - v_m \cdot (\sigma_m)_{\varepsilon_{fKrit}}}{v_f} \quad (3.21)$$

V tabulce 3.7 jsou shrnuty hodnoty nutné pro výpočet hodnoty pevnosti celulóзовého vlákna podle vztahů (3.20) a (3.21). Hodnoty potřebné pro tento výpočet byly získány na základě výsledků tahové zkoušky (viz příloha B). Z tahového diagramu PVA byly odečteny hodnoty  $(\sigma_m)_{\varepsilon_{fKrit}}$  pro odpovídající maximální deformaci kompozitního materiálu daného typu. V případě nevysušeného vzorku byla hodnota  $(\sigma_m)_{\varepsilon_{fKrit}}$  odečtena z tahového diagramu pro nevysušený PVA\*.

Tabulka 3.7 Vypočtené hodnoty pevnosti celulóзовého vlákna podle výše uvedených vztahů

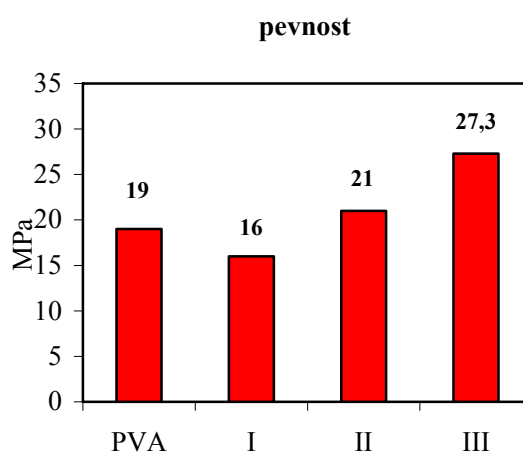
Typ vzorku	$v_f$ [-]	$v_m$ [-]	$v_{p\acute{o}r}$ [-]	$(\sigma_m)_{\varepsilon_{fKrit}}$ [MPa]	$\varepsilon_{fKrit}$ [%]	$\sigma_N$ [MPa]	$\sigma_f$ [MPa]	$\sigma'_f$ [MPa]
I	0,02*	0,71*	0,27*	8,8*	62*	12,0*	298,55*	287,60*
	0,02	0,81	0,17	16,8	40	16,0	124,15	119,60
II	0,04	0,79	0,17	15,4	24	22,3	262,99	253,35
	0,05	0,86	0,09	15,2	23	21,0	164,60	158,60
III	0,06	0,77	0,16	13,1	14	24,4	247,63	238,55
	0,07	0,85	0,08	13,8	16,6	27,3	230,90	222,43
Průměrná hodnota pevnosti vlákna [MPa]							<b>221</b>	<b>213</b>
Směrodatná odchylka [MPa]							<b>65</b>	<b>63</b>

\*nedostatečně vysušený vzorek  
 $\sigma_f$  vypočteno dle vztahu (3.20)  
 $\sigma'_f$  vypočteno dle vztahu (3.21)

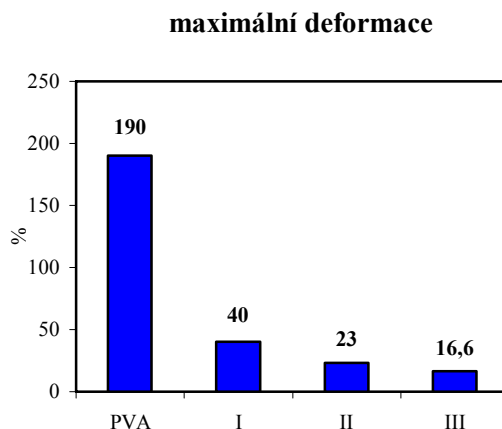
## 4 Diskuze výsledků

### 4.1 Tahová zkouška

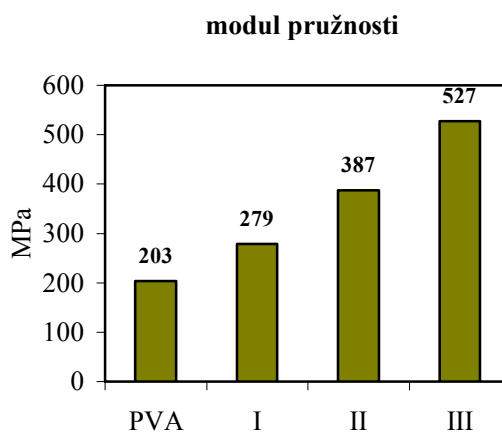
V tomto experimentu byly tahové zkoušky podrobeny tři druhy kompozitního materiálu. Jednalo se o náhodně orientovaný dlouhovláknový kompozit s PVA matricí a s různým množstvím celulóзовých vláken. Kompozit typu I obsahoval 0,66 g celulóзовých vláken. U typu II bylo celulóзовých vláken 1,32 g. Posledním druhem kompozitu byl typ III, který obsahoval 1,98 g celulóзовých vláken. Referenčním vzorkem v tomto experimentu byl čistý PVA. Všechny vzorky byly zkoušeny za stejných klimatických podmínek při rychlosti zatěžování 50 mm/min. Z grafů 4.1 až 4.3 je patrné, že se zvyšujícím se procentem vláken dochází ke zpevnění materiálu, zvyšuje se modul pružnosti v tahu a klesá plastičnost materiálu. U vzorku typu I se pevnost (graf 4.1) proti samotnému PVA o 16 % snížila. K tomuto snížení mohlo dojít přítomností 17 % pórů a bublin, čímž došlo ke zmenšení zatěžovaného průřezu a snížení mezifázového rozhraní mezi vlákny a matricí a tím následně k snížení pevnosti kompozitu. U ostatních typů II a III je pórů a bublin o ½ méně. Nejlepších hodnot dosahuje kompozit typu III, který v porovnání se samotným PVA vykázal přibližně o 44 % vyšší pevnost a přibližně o 160 % vyšší hodnotu Youngova modulu pružnosti.



Graf 4.1. Porovnání naměřených průměrných hodnot meze pevnosti.



Graf 4.2. Porovnání naměřených průměrných hodnot maximální deformace.



Graf 4.3. Porovnání naměřených průměrných hodnot modulu pružnosti v tahu.

V oblasti poblíž lomové plochy vzorku byly pozorovány v matrici drobné trhlinky, které se šířily směrem od vláken do matrice. Na tvorbu těchto trhlinek se spotřebuje část mechanické energie. Uvažujeme-li tedy povolenou deformaci materiálu, lze tvrdit, že vlivem přítomnosti vláken se zvyšuje absorpce mechanické energie spotřebované na povolenou deformaci materiálu (viz graf 3.3). Ve všech vzorcích se při výrobě vytvářely nežádoucí póry a bubliny, které negativně ovlivňují Youngův modul kompozitního materiálu.

## 4.2 Mikroskopie

Světelnou mikroskopií lze pozorovat vzorky velikosti v rozsahu 0,1  $\mu\text{m}$  až 10 cm. Výhodami světelné mikroskopie je snadná preparace vzorků, možnost světelných interakcí se vzorkem a snadno použitelná analýza obrazu. Mezi nevýhody světelné mikroskopie se řadí omezená hloubka ostroty a poměrně nízké rozlišení. Výsledky světelné mikroskopie potvrdily, že se jedná o kompozitní materiál s vlákny náhodně orientovanými v rovině. Z důvodu nízké rozlišovací schopnosti mikroskopu, bylo možné určit délku vláken jen přibližně, a to kolem 1 až 1,5 mm.

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) byla zpracována jako doplněk světelné mikroskopie. Touto metodou se dosahuje vysoké rozlišovací schopnosti, velkého zvětšení a velké hloubky ostroty. Nevýhodou SEM je nutnost pokovování nevodivých vzorků a možnost pozorovat pouhou topografii povrchu. Pomocí SEM byla z lomové plochy vzorku zjištěna přibližná tloušťka celulóзовých vláken, která se pohybovala kolem 5  $\mu\text{m}$ , vyskytovala se i vlákna plochá o stejné tloušťce, ale šířce kolem 30  $\mu\text{m}$ . Z pozorování se nepodařilo zjistit, zda se jedná o vlákno jednoduché či složené z několika vláken. Jestliže se však porovnají tloušťky vláken v celulóзовé kaši a v těchto vzorcích, lze se domnívat, že se jedná o vlákno složené. Ke vzniku složeného vlákna mohlo dojít vymizením molekul vody při vysoušení materiálu, jednotlivá defirilovaná vlákna se tak mohla postupně pospojovat ve větší svazky, které se při pozorování SEM jeví jako individuální vlákna. Na vláknech byly pozorovány ulpělé kousky matrice a také to, že vlákna se při lomu z matrice nevytrhávala za vzniku kráterů. Z těchto dvou důvodů lze soudit, že adheze mezi vláknem a matricí je poměrně dobrá.

## 4.3 Modul pružnosti celulóзовých vláken

Při vyhodnocování modulu pružnosti celulóзовých vláken bylo použito několika výpočtových modelů, které za určitých předpokladů platí v teorii kompozitních materiálů. Na základě experimentálně zjištěných hodnot modulů pružnosti kompozitního materiálu a samotného polyvinylalkoholu, lze získat výpočtem modul pružnosti celulóзовých vláken. V tabulce 4.2 jsou shrnuty výsledné hodnoty modulů

pružnosti celulózových vláken získané z jednotlivých typů výpočtů. V případě použití modelu Halpin-Tsaie jsou vypočtené hodnoty modulů mírně nadhodnoceny, neboť v těchto vztazích nezle počítat s objemovým podílem pórů a bublin. Tento model uvažuje pouze dvousložkový kompozitní materiál. Hodnoty získané z kombinace modelů Halpin-Tsaie a Voigta již částečně počítají s objemovým podílem pórů a bublin, čímž získáváme věrohodnější hodnoty modulu pružnosti vláken. Ve dvou zbývajících typech výpočtů se vyskytuje Reussův model, který značně hodnoty modulu pružnosti vláken podhodnocuje, jak je vidět z grafu 2.1 v kapitole 2.5.4. U výpočtového modelu Voigta v kombinaci s Halpin-Tsaie bylo dosaženo nejnižší směrodatné odchylky. Tento model lze považovat za nejlepší vhodnou variantu pro výpočet modulu pružnosti celulózových vláken.

Tabulka 4.1 Porovnání výpočtových modulů

	Výpočtový model			
	Halpin-Tsai	Halpin-Tsai + Voigt	Halpin-Tsai + Reuss	Reuss + Voigt
Průměrná vypočtená hodnota $E_f$ [MPa]	13	12	11	10
Směrodatná odchylka $s(E_f)$ [MPa]	2	1	2	2

#### 4.4 Pevnost celulózových vláken

V tabulce 4.3 jsou porovnány vypočtené hodnoty pevnosti vláken na základě vztahu platícího pro kompozity s nespojitými dlouhými vlákny a na základě vztahu platícího v kompozitech s vlákny spojitými. Obě hodnoty se od sebe příliš neliší, což dokazuje tvrzení, že v případě značně větší délky vlákna než je délka kritická, se chování kompozitů s nespojitými vlákny blíží chování kompozitů s vlákny spojitými. Při výpočtu pevnosti vláken bylo použito idealizujícího předpokladu, že pevnost všech vláken obsažených v kompozitu je stejná. Ve skutečnosti tomu tak není, protože o pevnosti jednotlivých vláken rozhoduje nejnebezpečnější defekt jejich struktury.

Tento „nejslabší článek“ není nutně ve všech vláknech stejný. Pevnost vláken přímo ovlivňuje pevnost kompozitu. V tomto experimentu kompozit obsahoval svazky vláken nestejnoměrné pevnosti. Obecně je střední pevnost svazku vláken poněkud nižší než střední pevnost vláken uvažovaných odděleně. Lze se domnívat, že pokud by se podařilo celulóзовá vlákna v polymerní matrici uložit jako jednotlivá vlákna a ne svazky vláken a nebo by se podařilo svazek vláken kompletně prosytit polyvinylalkoholem, získal by se kompozit s vyšší pevností. Avšak tato domněnka zůstává otevřenou otázkou, která by se měla dále řešit.

Tabulka 4.2 Porovnání výpočtu pevnosti vlákna pro kompozit se spojitými a nespojitými vlákny

	Kompozit s <b>nespojitými</b> vlákny	Kompozit se <b>spojitými</b> vlákny
Průměrná hodnota pevnosti vlákna $\bar{\sigma}_f$ [MPa]	221	213
Směrodatná odchylka $s(\sigma_f)$ [MPa]	65	63

## 5 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo navrhnout a provést vhodné experimenty k určení základních vlastností přírodních vláken pro biodegradovatelné kompozity. Zkoušený kompozitní materiál byl připraven z vodného roztoku polyvinylalkoholu s rozdílným obsahem celulózové kaše. Získaly se tak tři typy kompozitních materiálů s různým objemem plniva. Referenční vzorek byl připraven z čistého PVA. Měření závislosti tahového napětí a deformace bylo provedeno na polyvinylalkoholu a dále na polyvinylalkoholu vyztuženém celulózovými vlákny.

- ♦ Vlivem vláken v kompozitním materiálu narůstá pevnost a tuhost materiálu, přičemž plasticita klesá. Kompozit, který obsahuje 7 % celulózových vláken a 8 % pórů a bublin, vykazuje v porovnání s čistým PVA přibližně o 44 % vyšší pevnost, přibližně o 60 % vyšší hodnotu Youngova modulu pružnosti a o 92 % nižší plasticitu materiálu.
- ♦ Přibližná délka vlákna 1,5 mm byla určena světelnou mikroskopií. Dále bylo potvrzeno, že se jedná o kompozit s náhodně orientovanými vlákny v rovině.
- ♦ Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) poskytla informace o průměrné tloušťce vláken (5  $\mu\text{m}$ ), přičemž se nepodařilo určit zda se jedná o vlákno jednoduché či složené z více vláken.
- ♦ Pro výpočet tahové pevnosti a Youngova modulu celulózového vlákna bylo použito výpočtových modelů podle Halpin-Tsaie, Voigta a Reusse, které za určitých předpokladů platí v mikromechanice vláknových kompozitů. Za nejlepší výpočtový model lze považovat model Voigtův v kombinaci s modelem Halpin-Tsaie.
- ♦ Z modelu Voigta v kombinaci s Halpin-Tsaie bylo vypočteno, že pevnost vlákna tloušťky 5  $\mu\text{m}$  se pohybuje  $221 \pm 65$  MPa a Youngův modul pružnosti  $12 \pm 1$  GPa. S ohledem na tloušťku vlákna v použité celulózové kaši a tloušťku vlákna ve vzorcích se domnívám, že se nejedná o pevnost jediného vlákna, ale o pevnost svazku vláken. V literatuře se udává pevnost celulózového vlákna od 300 do 600 MPa a Youngův modul vlákna se pohybuje v rozmezí 30 až 60 GPa.



## 6 Seznam použité literatury

- [1] Bruce, D. M., et al.: *High-performance composites from low-cost plant primary cell walls*. Composites: Part A 36 (2005) 1486-1493. [cit. 2005-11-28]. Dostupné z URL <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [2] Honzík, R.: Plasty se zkrácenou životností a způsoby jejich degradace. *Biom.cz* [online]. 2004-08-18 [cit. 2005-11-08]. Dostupné z URL <<http://biom.cz/index.shtml?x=194542>>. ISSN: 1801-2655.
- [3] Kölln, K.: *Morphologie und mechanische Eigenschaften von Zellulosefasern: Untersuchungen mit Röntgen- und Neutronenstreuung*. [Disertační práce]. Kiel 2004. 131 s. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät. Referent: Prof. Dr. M. Müller. [cit. 2005-11-05]. Dostupné z URL <[http://e-diss.uni-kiel.de/diss\\_1173/d1173.pdf](http://e-diss.uni-kiel.de/diss_1173/d1173.pdf)>.
- [4] CERMAV-CNRS 2005. *GLYCO3D* [online]. Last update September 2005 [cit. 2006-02-11]. Dostupné z URL <<http://www.cermav.cnrs.fr/glyco3d/index.php>>.
- [5] Chaplin, M. *Cellulose* [online]. Last update 2005-09-01 [cit. 2005-10-11]. Dostupné z URL <<http://www.lsbu.ac.uk/water/hycel.html>>.
- [6] Rauch, P. *Zellulose Eigenschaften* [online]. © 2006-06-01 [cit. 2005-12-02]. Dostupné z URL <<http://www.ib-rauch.de/okbau/bauchemie/zellulose.html>>.
- [7] *Aufbau einer Pflanzenzelle* [online]. [cit. 2006-01-08]. Dostupné z URL <[http://de.encarta.msn.com/media\\_461540225\\_761568511\\_1\\_1/Aufbau\\_einer\\_Pflanzenzelle.html](http://de.encarta.msn.com/media_461540225_761568511_1_1/Aufbau_einer_Pflanzenzelle.html)>.
- [8] Boerstoeel, H., et al.: *Liquid crystalline solutions of cellulose in phosphoric acid*. [Disertační práce]. Groningen 1998. 127 s. Rijksuniversiteit Groningen. Prof. Dr. A. J. Pennings. ISBN: 90-367-0907-5. [cit. 2006-02-12]. Dostupné z URL <<http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/1998/h.boerstoeel/c7.pdf>>.
- [9] Seubert-Hunziker, H.: *Holzchemie: Holzkunde II – Teil 2*. [Skriptum]. Zürich 2001. 42 s. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Professur Holzwissenschaften. [cit. 2006-01-24]. Dostupné z URL <[http://e-collection.ethbib.ethz.ch/ecol-pool/lehr/lehr\\_87\\_2.pdf](http://e-collection.ethbib.ethz.ch/ecol-pool/lehr/lehr_87_2.pdf)>.
- [10] Korda, J.; Libnar, Z.; Prokop, J.: *Mletí papíroviny*. Praha: SNTL, 1963. 365 s.

- [11] Bundeskartellamt: 3. Beschlussabteilung. Beschluss B3-24160-U-104/01. Bonn, 2001-11-06. [cit. 2006-01-15]. Dostupné z URL [http://www.bundeskartellamt.de/wDeutsch/download/pdf/Fusion/Fusion01/B3\\_104\\_01.pdf](http://www.bundeskartellamt.de/wDeutsch/download/pdf/Fusion/Fusion01/B3_104_01.pdf).
- [12] Plastics historical society. Fritz Klatte [online]. Last update 2006-01-09 [cit. 2006-03-04]. Dostupné z URL <<http://www.plastiquarian.com/klatte.htm>>.
- [13] Erbes, H.. *Innovative Materialien in der Verpackungstechnik*. © 2004-09-09 [cit. 2006-03-06]. <TTN – Jahrestagung, Gießen>. Dostupné z URL <[http://admin.newspublishingkit.de/filestore/ws2\\_3\\_erbes\\_wasserloeslichefolie.pdf](http://admin.newspublishingkit.de/filestore/ws2_3_erbes_wasserloeslichefolie.pdf)>.
- [14] DC Chemical Co., Ltd.. *Poly Vinyl Alcohol: PVA* [online]. © 2001 [cit. 2006-01-19]. Dostupné z URL <[http://www.dcchem.co.kr/english/product/p\\_petr/p\\_petr8.htm](http://www.dcchem.co.kr/english/product/p_petr/p_petr8.htm)>.
- [15] ICG chem. tech. Produkte GmbH & Co. KG. *Polyvinylalkohol* [online]. [cit. 2006-01-26]. Dostupné z URL <<http://www.icg-chemie.com/Polyvinylalkohol/polyvinylalkohol.html>>.
- [16] JAPAN VAM & POVAL CO., LTD.. *POVAL* [online]. © 2004 [cit. 2006-03-03]. Dostupné z URL <<http://www.j-vp.co.jp/eng/pva/pva.htm>>.
- [17] Division CP: *Mowiol: Polyvinyl Alcohol*. Sulzbach: Clariant GmbH, December 1991. [cit. 2005-12-09]. Dostupné z URL <<http://www.clariant.com>>.
- [18] *Mowiol: Technical data sheet*. Frankfurt am Main: Kuraray Specialities Europe GmbH, October 2002. [cit. 2005-12-09]. Dostupné z URL <[http://www.kuraray-kse.com/TDS\\_Mowiol\\_en.pdf](http://www.kuraray-kse.com/TDS_Mowiol_en.pdf)>.
- [19] Kremer Pigmente GmbH & Co. KG. *67700 – 67790 Mowiol* [online]. Aktualisiert am 2005-11-08 [cit. 2006-03-11]. Dostupné z URL <<http://www.kremer-pigmente.de/mowiol.htm>>.
- [20] Obaly rozpustné ve vodě. *iHNed.cz* [online]. 2003-03-25 [cit. 2006-01-04]. Dostupné z URL <[http://odpadysevis.ihned.cz/1-10066120-12532070-E00000\\_detail-f3](http://odpadysevis.ihned.cz/1-10066120-12532070-E00000_detail-f3)>. ISSN 1213-7693.

- [21] *Polymerchemie und ausgewählte Kunststoffe: 48. Polyvinylester und Derivate*. [Skriptum - Vorlesung Chemie II]. Hildesheim 2001/2002. Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst. Archäometrielabor. [cit. 2006-02-03]. Dostupné z URL <[http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II\(48b\).pdf](http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/VL-Chemie-II(48b).pdf)>.
- [22] AICELLO CHEMICAL CO., LTD.. *SOLUBLON: Water Soluble Film* [online]. © 2004 [cit. 2006-01-06]. Dostupné z URL <<http://www.solublon.com/solubility.htm>>.
- [23] Kungliga Tekniska högskolan – Royal Institute of Technology. *BiMaC (Biofibre Materials Centre)* [online]. Last update 2005-12-05 [cit. 2005-12-18]. Dostupné z URL <[http://www.bimac.kth.se/First\\_page/Index.htm](http://www.bimac.kth.se/First_page/Index.htm)>.
- [24] Agarwal, B. D. ; Broutman, L. J.: *Vláknové kompozity*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1987. 295 s.
- [25] Kolařík, J.: *Vysokomodulová polymerní vlákna a vláknové kompozity*. 1. vyd. Praha: Academia 1984. 103 s.
- [26] Matthies, H.; Preising, A.: *5 Papier* [online]. [cit. 2006-03-07]. Dostupné z URL <[http://www.springer.com/sgw/cda/pageitems/document/cda\\_downloaddocument/0,,0-0-45-71750-0,00.pdf](http://www.springer.com/sgw/cda/pageitems/document/cda_downloaddocument/0,,0-0-45-71750-0,00.pdf)>.
- [27] Sdružení Arnika. *Jak se papír vyrábí* [online]. [cit. 2006-03-12]. Dostupné z URL <<http://papier.arnika.org/vyroba.shtml>>.
- [28] Ptáček, L., et al.: *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2002. 392 s. ISBN: 80-7204-248-3.
- [29] Píšek, F.; Jeníček, L.: *Nauka o materiálu III*. 2. svazek. Praha: Nakladatelství československé akademie věd, 1962.
- [30] *Katalog měřících přístrojů 2004 – Ruční měřidla* [katalog online]. Neuss: Mitutoyo Meßgeräte GmbH, 2004-07-19. [cit. 2006-03-01]. Dostupné z URL <[http://www.prominent-km.cz/Pdf/Katalog%20Mitutoyo\\_CZ/160-267.pdf](http://www.prominent-km.cz/Pdf/Katalog%20Mitutoyo_CZ/160-267.pdf)>.
- [31] Horák, Z.; Krupka, F.: *Fyzika*. Praha: SNTL, 1981.
- [32] Kroisová, D.; Vacková, T.: *Natural Plant Fibres in Composites* [poster]. Praha: EUROMAT, 2005-09-08. Poster číslo 941 v sekci C14 – Composite Material.

- [33] ČSN EN ISO 527-3. Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 3: Zkušební podmínky pro fólie a desky.
- [34] ČSN EN ISO 527-1. Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 1: Základní principy.

## 7 Seznam příloh

<b>Příloha A</b> .....	Rozměry zkoušených vzorků kompozitu
<b>Příloha B</b> .....	Naměřené hodnoty tahovou zkouškou pro jednotlivé typy vzorků
<b>Příloha C</b> .....	Snímky z rastrovací elektronové mikroskopie

## **Příloha A**

### **Rozměry zkoušených vzorků kompozitu**

Příloha A obsahuje tabulky 1 až 6.

Tabulka 1 Rozměry vzorků – kompozit **typu I\*** ( $v_f = 2 \%$ ,  $v_m = 77 \%$  a  $v_{p\acute{o}r} = 21 \%$ )

Číslo vzorku	tloušťka vzorku t [mm]						šířka vzorku h [mm]					
	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>5</sub>	$\bar{t}$	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>	h <sub>3</sub>	h <sub>4</sub>	h <sub>5</sub>	$\bar{h}$
2.13	1,09	1,11	1,09	1,09	1,10	1,10	10,20	10,10	10,20	10,10	10,20	10,16
2.23	1,16	1,14	1,14	1,25	1,18	1,17	10,10	10,00	10,30	10,30	10,30	10,20
2.33	1,13	1,12	1,16	1,16	1,13	1,14	10,20	10,20	10,40	10,30	10,20	10,26
2.43	1,54	1,60	1,64	1,56	1,45	1,56	10,60	10,20	10,00	10,90	9,80	10,30
2.53	1,24	1,22	1,18	1,07	0,97	1,13	10,20	10,50	10,50	10,50	10,45	10,43
2.63	1,24	1,22	1,18	1,07	0,97	1,13	10,20	10,50	10,50	10,50	10,45	10,43
2.73	1,20	1,20	1,22	1,26	1,22	1,22	10,40	10,30	10,30	10,30	10,30	10,32
2.83	1,56	1,56	1,62	1,47	1,63	1,57	9,80	10,10	10,25	10,10	10,10	10,07
2.93	1,43	1,52	1,55	1,53	1,50	1,51	10,10	10,10	10,20	10,20	10,20	10,16
2.103	1,06	1,06	1,07	1,07	1,08	1,07	10,00	10,30	10,30	10,30	10,10	10,20
$\bar{x}$	1,3						10,3					
s(x)	0,2						0,1					

Tabulka 2 Rozměry vzorků – kompozit **typu I** ( $v_f = 2 \%$ ,  $v_m = 81 \%$  a  $v_{p\acute{o}r} = 17 \%$ )

Číslo vzorku	tloušťka vzorku t [mm]						šířka vzorku h [mm]					
	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>5</sub>	$\bar{t}$	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>	h <sub>3</sub>	h <sub>4</sub>	h <sub>5</sub>	$\bar{h}$
3.23	1,10	1,36	1,30	1,30	1,29	1,27	9,91	9,94	9,90	9,85	9,72	9,86
3.33	1,01	1,03	1,03	1,06	1,01	1,03	9,93	9,98	9,92	10,01	10,03	9,97
3.43	0,92	0,94	0,97	0,98	0,99	0,96	10,56	10,32	10,14	10,38	10,44	10,37
3.53	1,40	1,39	1,39	1,44	1,53	1,43	10,46	10,35	10,59	10,48	10,50	10,47
3.63	1,34	1,36	1,37	1,36	1,43	1,37	10,45	10,55	10,61	10,67	10,55	10,57
3.73	0,99	0,99	0,99	1,00	1,06	1,00	10,92	11,07	10,79	10,43	10,28	10,70
3.83	0,91	0,89	0,86	0,83	0,82	0,86	10,26	10,37	10,34	10,18	10,00	10,23
$\bar{x}$	1,1						10,3					
s(x)	0,2						0,3					

Tabulka 3 Rozměry vzorků – kompozit **typu II** ( $v_f = 4 \%$ ,  $v_m = 79 \%$  a  $v_{p\acute{o}r} = 17 \%$ )

Číslo vzorku	tloušťka vzorku t [mm]						šířka vzorku h [mm]					
	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>5</sub>	$\bar{t}$	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>	h <sub>3</sub>	h <sub>4</sub>	h <sub>5</sub>	$\bar{h}$
3.16	1,22	1,18	1,25	1,23	1,19	1,21	9,51	9,52	9,60	9,62	9,83	9,61
3.26	1,15	1,18	1,18	1,25	1,20	1,19	10,74	10,70	10,61	10,42	10,58	10,61
3.36	1,05	1,02	0,99	1,07	1,09	1,04	10,48	10,41	10,27	10,11	10,09	10,27
3.46	1,16	1,14	1,14	1,19	1,25	1,17	10,51	10,45	10,39	10,27	10,31	10,39
3.56	1,18	1,18	1,13	1,13	1,17	1,16	9,75	9,78	10,04	9,96	9,86	9,88
3.66	1,30	1,26	1,23	1,26	1,29	1,27	10,46	10,52	10,39	10,25	10,07	10,34
3.76	1,06	1,05	1,15	1,14	1,13	1,11	10,31	10,38	10,10	10,07	10,28	10,23
3.86	1,26	1,30	1,32	1,33	1,32	1,31	9,18	9,29	9,39	9,49	9,59	9,39
3.96	1,10	1,07	1,16	1,08	1,05	1,09	10,83	10,59	10,55	10,45	10,38	10,56
3.106	1,10	1,07	1,05	1,03	1,08	1,06	10,03	10,05	10,04	9,94	10,03	10,02
$\bar{x}$	1,16						10,1					
s(x)	0,09						0,4					

Tabulka 4 Rozměry vzorků – kompozit **typu II** ( $v_f = 5 \%$ ,  $v_m = 86 \%$  a  $v_{p\acute{o}r} = 9 \%$ )

Číslo vzorku	tloušťka vzorku t [mm]						šířka vzorku h [mm]					
	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>5</sub>	$\bar{t}$	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>	h <sub>3</sub>	h <sub>4</sub>	h <sub>5</sub>	$\bar{h}$
4.16	1,01	1,16	1,10	1,08	1,09	1,09	9,91	9,90	9,84	9,81	9,75	9,84
4.26	1,15	1,15	1,06	1,05	1,09	1,10	9,88	9,90	9,93	10,14	10,20	10,01
4.36	1,05	0,97	1,05	0,97	0,99	1,01	10,24	10,37	10,40	10,25	10,18	10,29
4.46	1,10	1,03	0,97	1,01	1,02	1,03	9,89	9,89	9,88	9,97	9,98	9,92
4.56	1,10	1,08	0,92	1,11	1,20	1,08	10,04	10,08	10,12	10,15	10,11	10,10
4.66	1,04	1,07	1,20	0,96	1,01	1,06	10,30	10,18	10,22	10,29	10,45	10,29
4.76	1,01	1,12	0,97	0,99	0,91	1,00	10,19	10,15	10,13	10,36	10,32	10,23
4.86	1,02	1,07	1,09	1,00	1,01	1,04	9,91	9,98	10,08	10,11	10,28	10,07
4.96	1,28	1,04	1,21	1,12	1,11	1,15	10,35	10,18	10,06	9,98	9,83	10,08
4.106	1,00	1,08	1,06	1,09	1,05	1,06	10,04	9,96	9,89	9,75	9,90	9,91
$\bar{x}$	1,06						10,1					
s(x)	0,04						0,2					



Tabulka 5 Rozměry vzorků – kompozit **typu III** ( $v_f = 6 \%$ ,  $v_m = 77 \%$  a  $v_{p\acute{o}r} = 16 \%$ )

Číslo vzorku	tloušťka vzorku t [mm]						šířka vzorku h [mm]					
	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>5</sub>	$\bar{t}$	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>	h <sub>3</sub>	h <sub>4</sub>	h <sub>5</sub>	$\bar{h}$
3.19	1,18	0,99	1,02	1,16	1,25	1,12	10,46	10,49	10,61	10,64	10,52	10,54
3.29	1,26	1,17	1,26	1,15	1,11	1,19	10,21	10,25	10,01	9,54	9,47	9,89
3.39	1,06	1,26	1,28	1,24	1,29	1,22	9,80	9,95	10,09	10,04	9,95	9,96
3.49	1,21	1,23	1,22	1,19	1,13	1,20	10,60	10,77	10,84	10,89	10,91	10,80
3.59	1,02	1,04	1,07	0,98	0,97	1,02	10,09	10,20	10,33	10,61	10,69	10,38
3.69	1,14	1,13	1,03	0,99	1,03	1,06	9,92	9,71	9,48	9,34	9,38	9,56
3.79	1,07	1,10	1,11	1,21	1,21	1,14	9,97	10,08	9,95	9,79	9,64	9,88
3.89	1,22	1,22	1,13	1,13	1,13	1,17	9,63	9,96	10,13	10,70	10,86	10,26
3.99	1,30	1,38	1,27	1,33	1,42	1,34	11,01	11,17	10,78	10,60	10,58	10,83
3.109	1,25	1,30	1,26	1,30	1,37	1,30	10,12	10,25	10,07	10,08	10,10	10,12
$\bar{x}$	1,18						10,2					
s(x)	0,09						0,4					

Tabulka 6 Rozměry vzorků – kompozit **typu III** ( $v_f = 7 \%$ ,  $v_m = 85 \%$  a  $v_{p\acute{o}r} = 9 \%$ )

Číslo vzorku	tloušťka vzorku t [mm]						šířka vzorku h [mm]					
	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>	t <sub>5</sub>	$\bar{t}$	h <sub>1</sub>	h <sub>2</sub>	h <sub>3</sub>	h <sub>4</sub>	h <sub>5</sub>	$\bar{h}$
4.16	1,14	1,13	1,11	1,13	1,18	1,14	9,82	9,93	9,91	9,81	9,92	9,88
4.26	1,09	1,14	1,09	1,07	1,16	1,11	9,71	9,82	9,81	9,84	10,01	9,84
4.36	1,00	1,07	1,01	1,02	1,06	1,03	9,96	9,98	10,05	9,87	9,95	9,96
4.46	1,02	1,07	1,02	1,06	1,03	1,04	10,34	10,34	10,44	10,32	10,35	10,36
4.56	1,15	1,16	1,19	1,18	1,21	1,18	10,76	10,86	10,96	10,94	10,88	10,88
4.66	0,98	0,90	0,99	0,92	1,03	0,96	9,95	9,97	10,15	10,07	10,04	10,04
4.76	1,06	1,08	1,05	1,12	1,11	1,08	9,22	9,34	9,34	9,40	9,38	9,34
4.86	1,09	1,08	1,06	1,10	1,08	1,08	10,73	10,62	10,52	10,48	10,61	10,59
4.96	1,05	1,05	0,98	0,99	1,02	1,02	10,30	10,24	10,21	10,18	10,17	10,22
4.106	1,08	1,05	1,09	1,08	1,07	1,07	10,17	10,22	10,29	10,25	10,36	10,26
$\bar{x}$	1,07						10,1					
s(x)	0,06						0,4					

## **Příloha B**

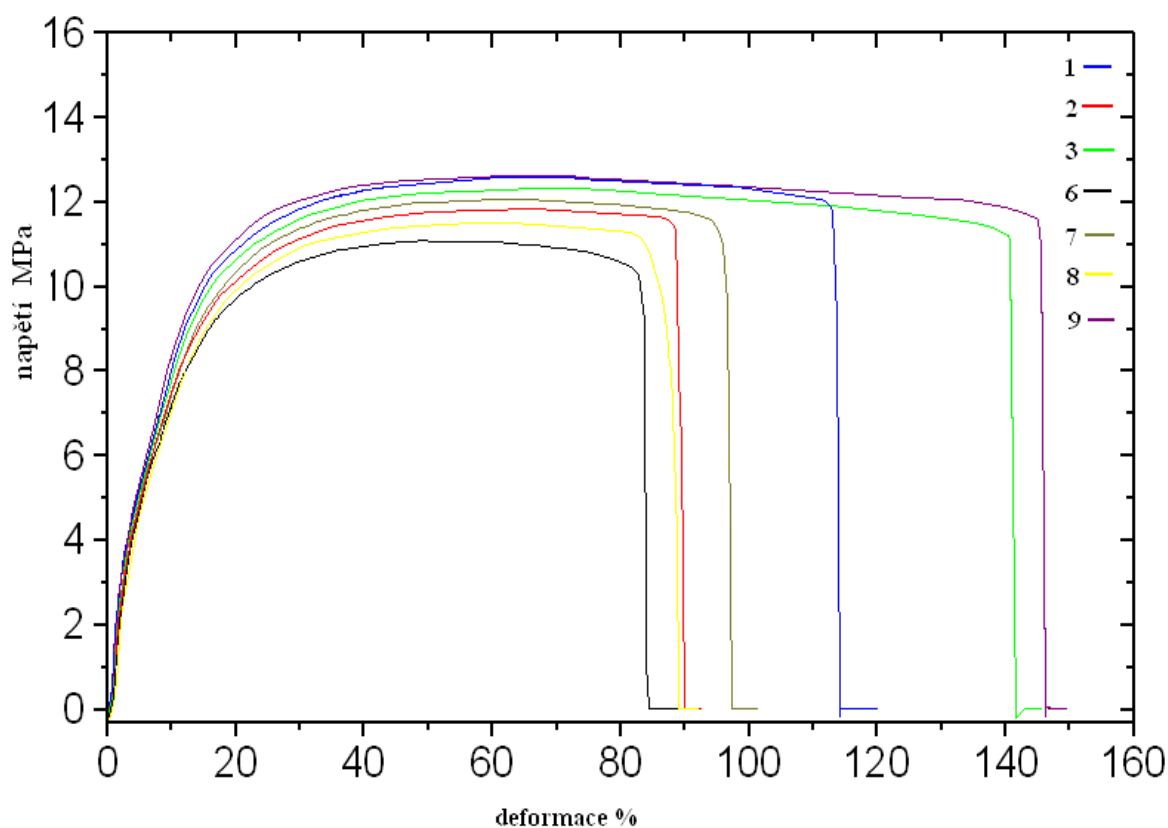
### **Naměřené hodnoty tahovou zkouškou pro jednotlivé typy vzorků**

Z hodnocení výsledků byly vyloučeny vzorky, u nichž došlo k vyklouzávání z čelistí nebo u nichž došlo k lomu ve vzdálenosti 5 mm od čelistí.

Příloha B obsahuje tabulky 7 - 14 a grafy 1 – 8.

Tabulka 7 Naměřené hodnoty tahovou zkouškou – kompozit v nevysušeném stavu,  
( $v_f = 2 \%$ ,  $v_m = 77 \%$  a  $v_{p\acute{o}r} = 21 \%$ )

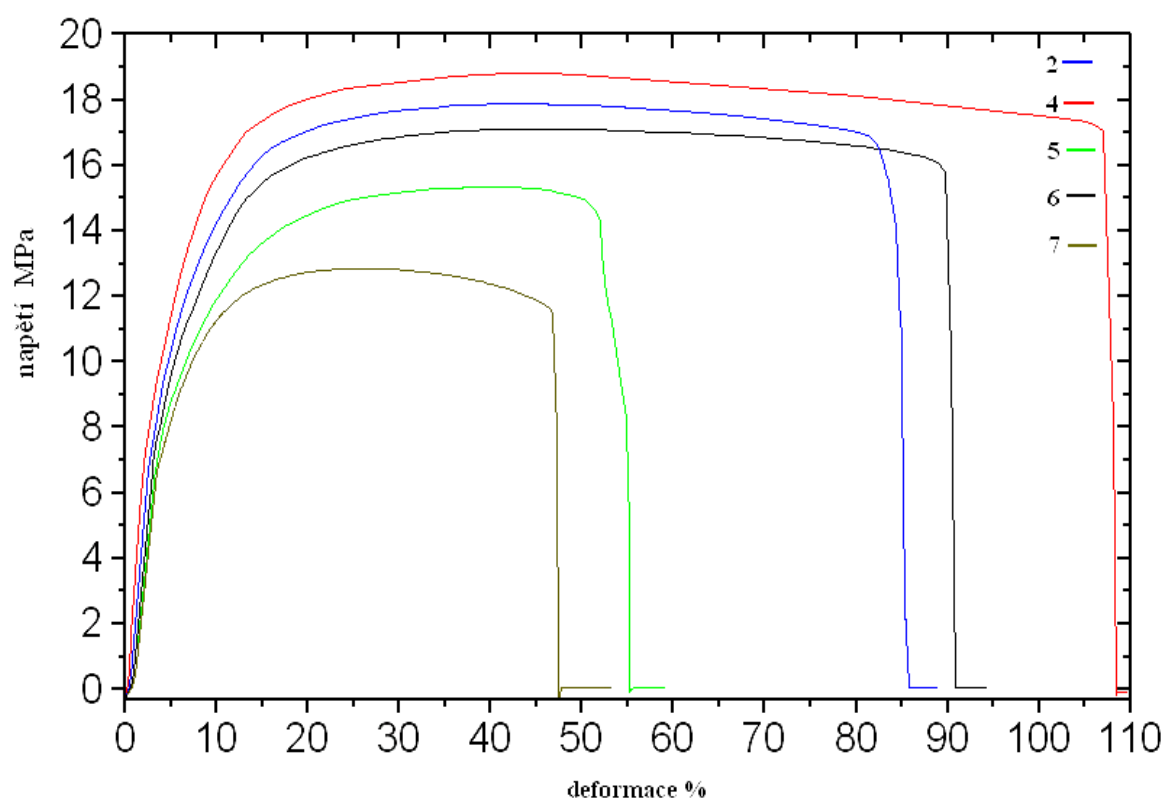
Typ kompozitu:		<b>I*</b>			
Datum měření:		21.2.2006			
Číslo vzorku	$l_{max}$ [mm]	$F_{max}$ [kN]	$\sigma_N$ [MPa]	$\epsilon_N$ [MPa]	$E_N$ [MPa]
2.13	33,56	0,14	12,60	67,12	144,64
2.23	32,25	0,14	11,83	64,50	134,80
2.33	33,65	0,14	12,32	67,30	138,89
2.63	24,90	0,13	11,09	49,80	121,41
2.73	32,35	0,15	12,06	64,71	130,33
2.83	31,13	0,18	11,51	62,27	104,43
2.93	30,67	0,14	12,63	61,34	140,34
$\bar{x}$	31	0,15	<b>12,0</b>	<b>62</b>	<b>131</b>
$s(x)$	3	0,02	0,6	6	14



Graf 1. Tahové křivky naměřené pro kompozit **typu I\*** (k tabulce 7).

Tabulka 8 Naměřené hodnoty tahovou zkouškou – kompozit ve vysušeném stavu,  
( $v_f = 2 \%$ ,  $v_m = 81 \%$  a  $v_{p\acute{o}r} = 17 \%$ )

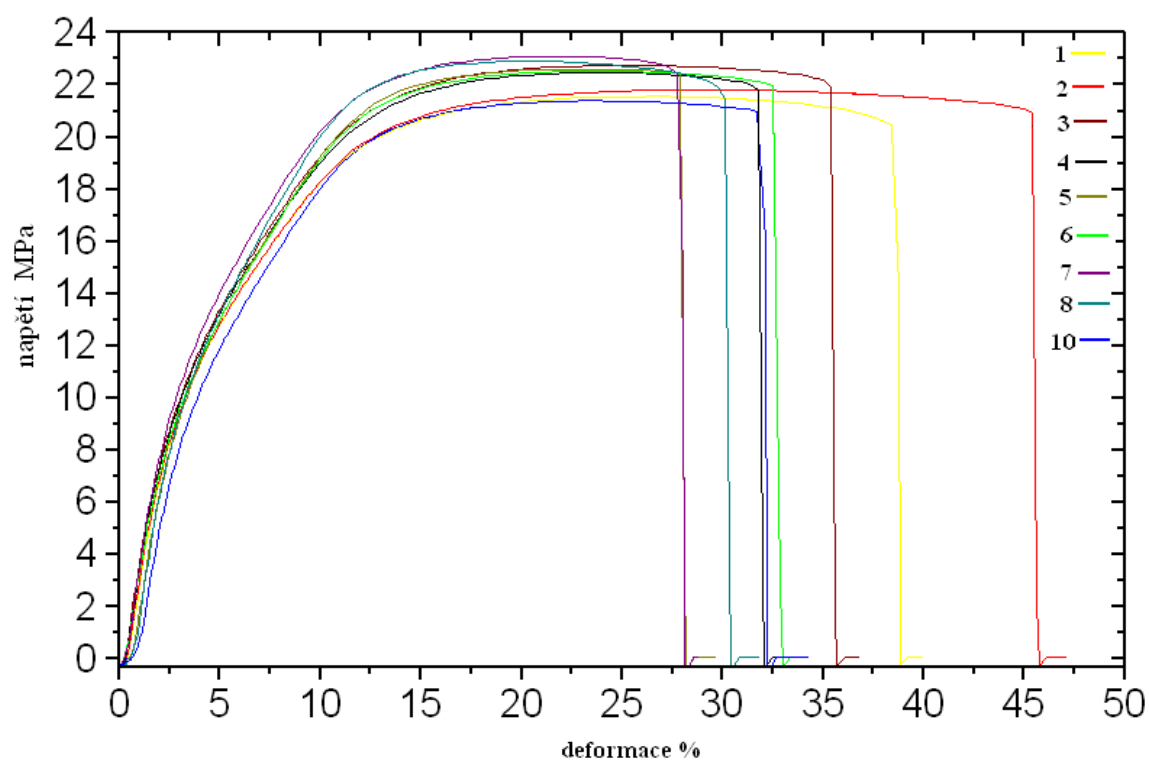
Typ kompozitu:		<b>I</b>			
Datum měření:		16.3.2006			
Číslo vzorku	$l_{max}$ [mm]	$F_{max}$ [kN]	$\sigma_N$ [MPa]	$\epsilon_N$ [MPa]	$E_N$ [MPa]
3.23	21,02	0,22	17,88	42,05	313,62
3.43	21,25	0,19	18,76	42,50	340,43
3.53	20,69	0,23	15,34	41,39	240,73
3.63	23,76	0,25	17,12	47,51	265,17
3.73	13,77	0,14	12,86	27,55	235,21
$\bar{x}$	20	0,21	<b>16</b>	<b>40</b>	<b>279</b>
$s(x)$	4	0,04	2	7	46



Graf 2. Tahové křivky naměřené pro kompozit **typu I** (k tabulce 8).

Tabulka 9 Naměřené hodnoty tahovou zkouškou – kompozit ve vysušeném stavu,  
( $v_f = 4 \%$ ,  $v_m = 79 \%$  a  $v_{p\acute{o}r} = 17 \%$ )

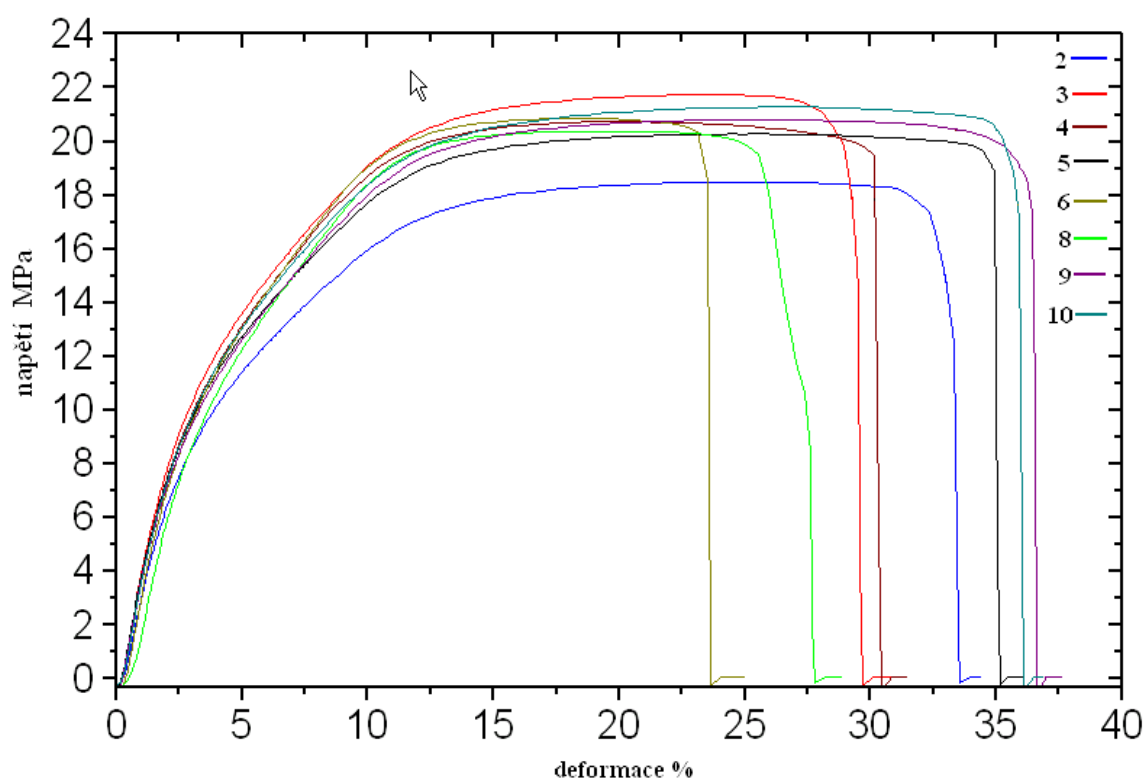
Typ kompozitu:		<b>II</b>			
Datum měření:		16.3.2006			
Číslo vzorku	$l_{\max}$ [mm]	$F_{\max}$ [kN]	$\sigma_N$ [MPa]	$\epsilon_N$ [MPa]	$E_N$ [MPa]
3.16	13,45	0,23	21,57	26,89	380,27
3.26	14,93	0,24	21,80	29,87	371,70
3.36	13,13	0,24	22,75	26,26	399,72
3.46	12,02	0,23	22,47	24,03	376,08
3.56	12,03	0,25	22,61	24,07	384,65
3.66	11,95	0,25	22,54	23,89	381,21
3.76	11,08	0,24	23,11	22,17	400,25
3.86	9,64	0,24	22,92	19,28	401,21
3.106	11,72	0,23	21,39	23,45	367,31
$\bar{x}$	12	0,24	<b>22,3</b>	<b>24</b>	<b>385</b>
$s(x)$	2	0,01	0,6	3	13



Graf 3. Tahové křivky naměřené pro kompozit **typu II** (k tabulce 9).

Tabulka 10 Naměřené hodnoty tahovou zkouškou pro kompozit ve vysušeném stavu,  
 $v_f = 5 \%$ ,  $v_m = 86 \%$  a  $v_{p\acute{o}r} = 9 \%$

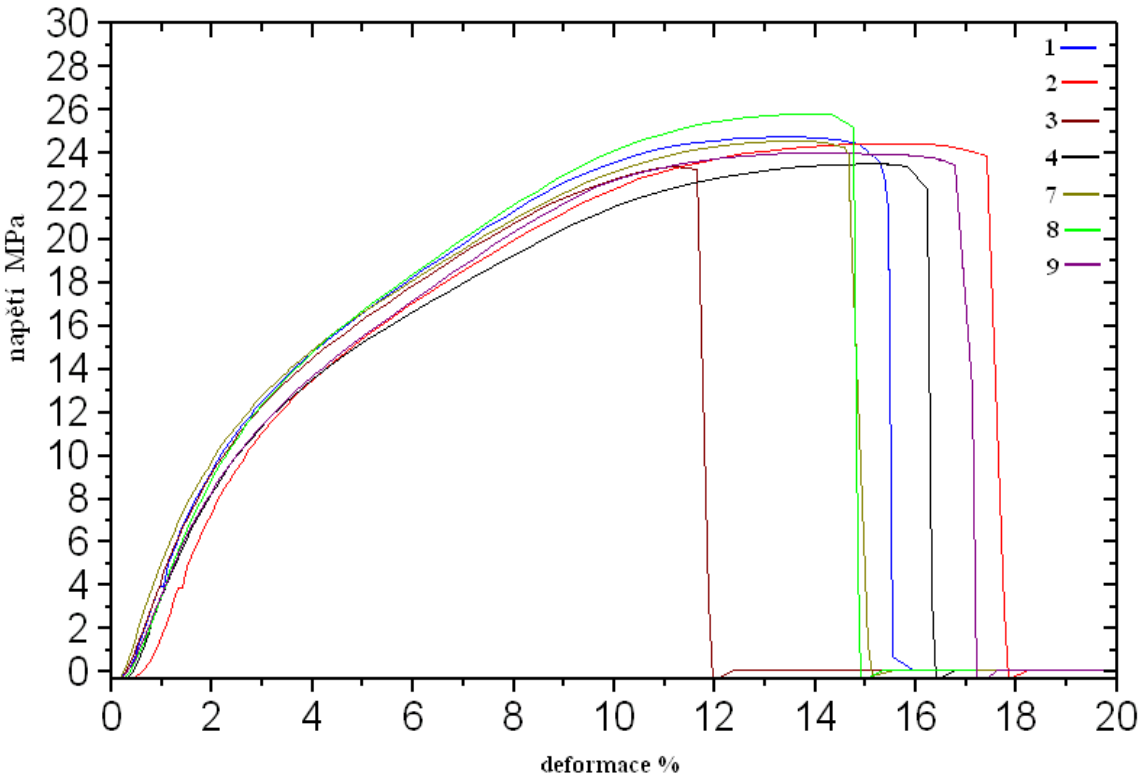
Typ kompozitu: <b>II</b>					
Datum měření: 20.4.2006					
Číslo vzorku	$l_{\max}$ [mm]	$F_{\max}$ [kN]	$\sigma_N$ [MPa]	$\epsilon_N$ [MPa]	$E_N$ [MPa]
4.26	12,85	0,23	18,49	25,70	330,14
4.36	11,48	0,23	21,75	22,95	401,82
4.46	10,17	0,25	20,73	20,35	421,51
4.56	13,11	0,23	20,28	26,22	400,54
4.66	9,37	0,27	20,87	18,74	380,99
4.86	9,99	0,25	20,39	19,98	360,94
4.96	13,27	0,24	20,81	26,54	405,35
4.106	13,46	0,23	21,28	26,93	396,86
$\bar{x}$	12	0,24	<b>21</b>	<b>23</b>	<b>387</b>
$s(x)$	2	0,01	1	3	29



Graf 4. Tahové křivky naměřené pro kompozit **typu II** (k tabulce 10).

$$v_f = 6 \%, v_m = 77 \% \text{ a } v_{\text{pór}} = 16 \%$$

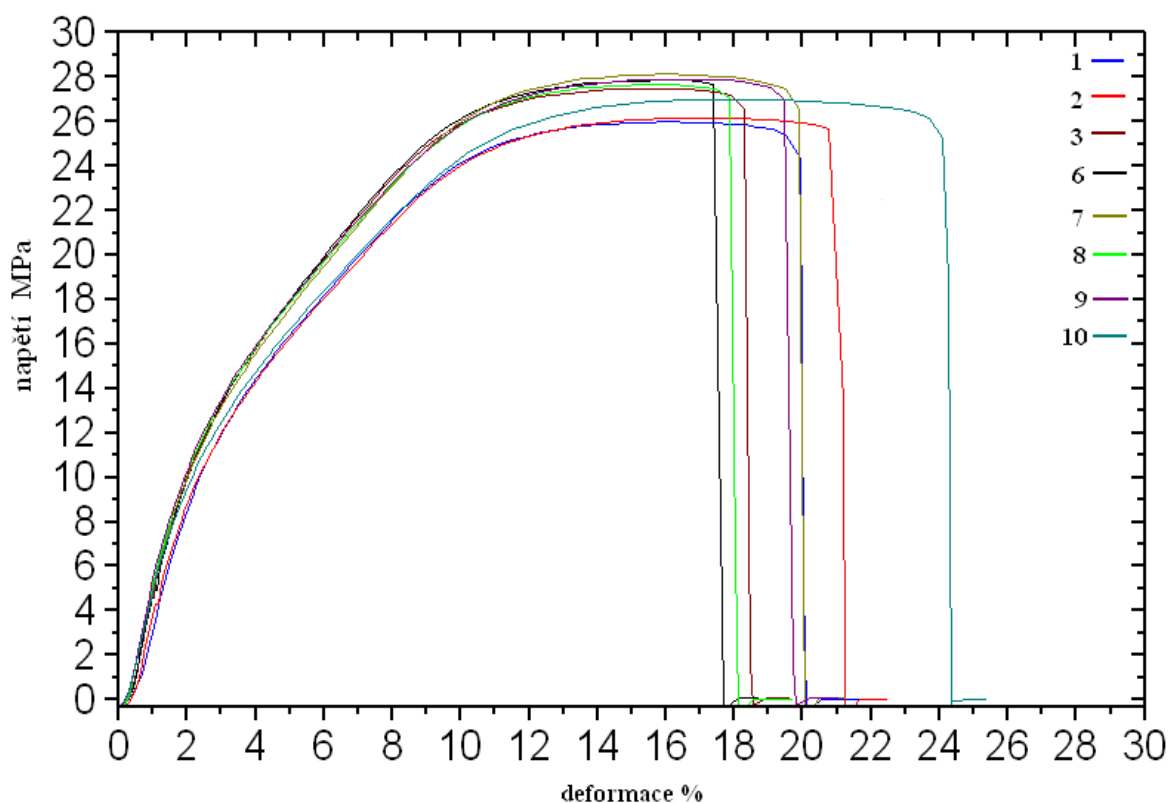
Typ kompozitu:				III	
Datum měření:				16.3.2006	
Číslo vzorku	$l_{\max}$ [mm]	$F_{\max}$ [kN]	$\sigma_N$ [MPa]	$\varepsilon_N$ [MPa]	$E_N$ [MPa]
3.19	6,60	0,29	24,75	13,20	527,75
3.29	7,66	0,29	24,45	15,32	503,27
3.39	5,56	0,29	23,37	11,12	535,68
3.49	7,50	0,30	23,51	15,01	483,71
3.79	6,78	0,28	24,60	13,56	547,70
3.89	6,87	0,31	25,83	13,74	524,51
3.99	7,05	0,35	24,01	14,09	474,39
$\bar{x}$	6,9	0,30	<b>24,4</b>	<b>14</b>	<b>514</b>
s(x)	0,7	0,02	0,8	1	27



Graf 5. Tahové křivky naměřené pro kompozit **typu III** (k tabulce 11).

Tabulka 12 Naměřené hodnoty tahovou zkouškou pro kompozit ve vysušeném stavu,  
 $v_f = 7 \%$ ,  $v_m = 85 \%$  a  $v_{p\acute{o}r} = 9 \%$

Typ kompozitu:		<b>III</b>			
Datum měření:		20.4.2006			
Číslo vzorku	$l_{max}$ [mm]	$F_{max}$ [kN]	$\sigma_N$ [MPa]	$\epsilon_N$ [MPa]	$E_N$ [MPa]
4.19	8,12	0,29	26,00	16,23	501,15
4.29	8,57	0,29	26,18	17,13	475,37
4.39	7,97	0,28	27,50	15,93	518,42
4.69	8,18	0,27	27,86	16,36	566,62
4.79	8,00	0,28	28,14	16,00	533,19
4.89	7,96	0,32	27,66	15,92	546,87
4.99	8,50	0,29	27,92	17,00	564,20
4.109	9,19	0,30	27,00	18,38	511,90
$\bar{x}$	8,3	0,29	<b>27,3</b>	<b>16,6</b>	<b>527</b>
$s(x)$	0,4	0,01	0,8	0,9	32

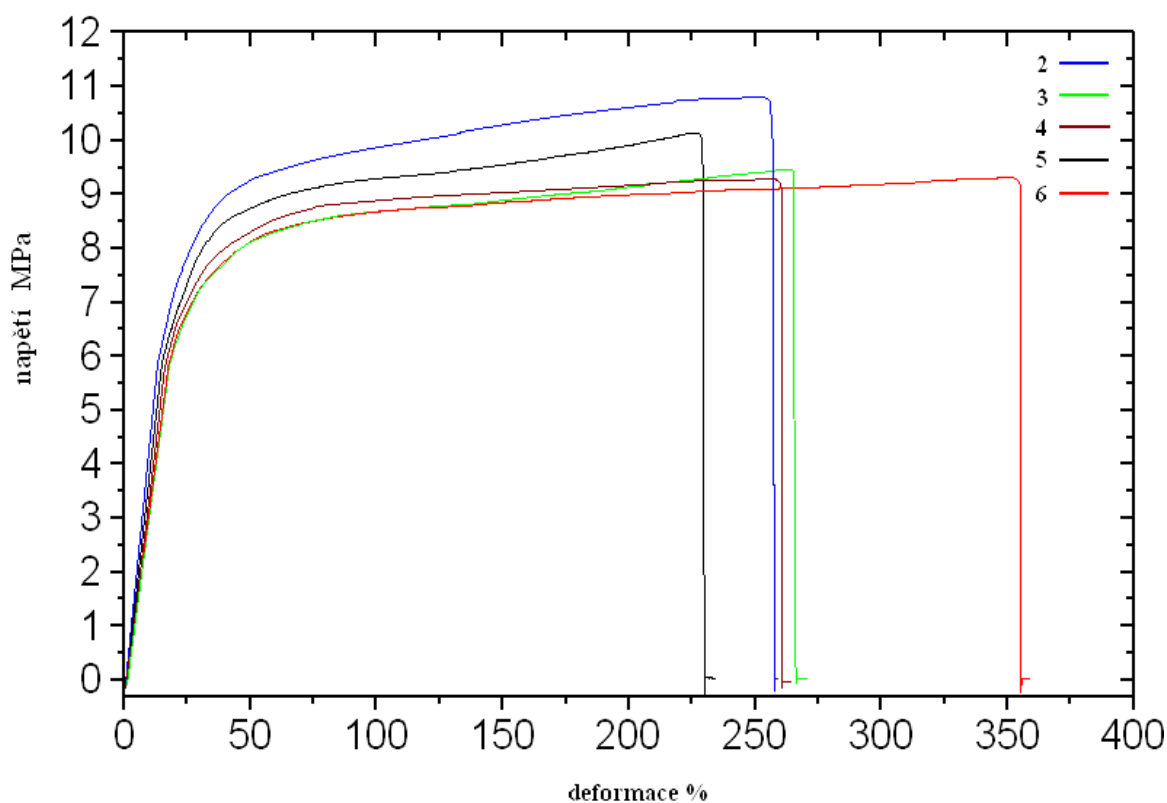


Graf 6. Tahové křivky naměřené pro kompozit **typu III** (k tabulce 12).



Tabulka 13 Naměřené hodnoty tahovou zkouškou pro nevysušený PVA

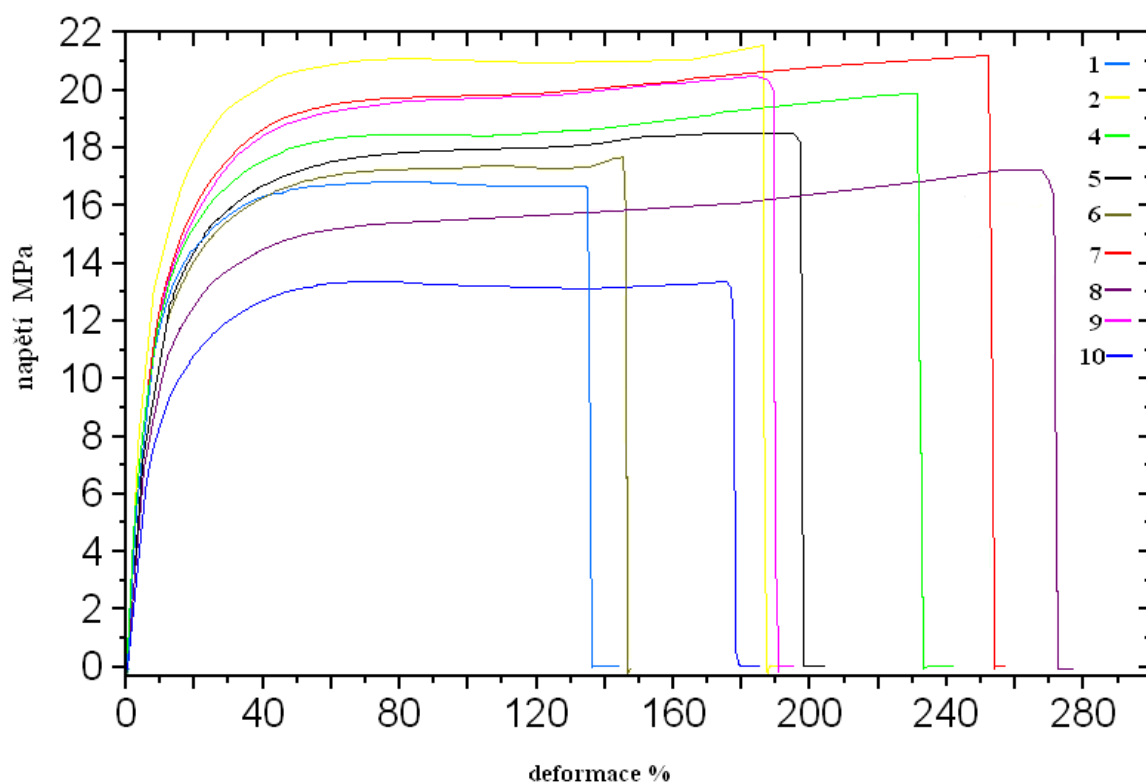
PVA*					
Datum měření:			21.2.2006		
Číslo vzorku	$l_{\max}$ [mm]	$F_{\max}$ [kN]	$\sigma_m$ [MPa]	$\varepsilon_m$ [MPa]	$E_m$ [MPa]
2.20	122,62	0,14	10,84	245,24	59,74
2.30	131,63	0,16	9,46	263,26	50,07
2.40	130,63	0,17	9,29	261,26	53,06
2.50	113,35	0,12	10,13	226,69	53,21
2.60	174,38	0,17	9,32	348,77	48,64
$\bar{x}$	135	0,15	<b>9,8</b>	<b>269</b>	<b>53</b>
$s(x)$	23	0,02	0,7	47	4



Graf 7. Tahové křivky naměřené pro nevysušený PVA\* (k tabulce 13).

Tabulka 14 Naměřené hodnoty tahovou zkouškou pro vysušený PVA

PVA					
Datum měření:			20.4.2006		
Číslo vzorku	$l_{\max}$ [mm]	$F_{\max}$ [kN]	$\sigma_m$ [MPa]	$\varepsilon_m$ [MPa]	$E_m$ [MPa]
4.10	40,41	0,17	16,83	80,81	232,80
4.20	92,92	0,19	21,58	185,84	263,10
4.40	116,10	0,20	19,96	232,19	210,60
4.50	90,92	0,19	18,52	181,85	192,50
4.60	72,46	0,18	17,67	144,92	188,10
4.70	125,67	0,21	21,35	251,34	206,40
4.80	136,44	0,18	17,58	272,87	160,80
4.90	91,93	0,18	20,48	183,86	217,90
4.100	87,54	0,17	13,36	175,09	154,70
$\bar{x}$	95	0,19	<b>19</b>	<b>190</b>	<b>203</b>
$s(x)$	29	0,01	3	58	34

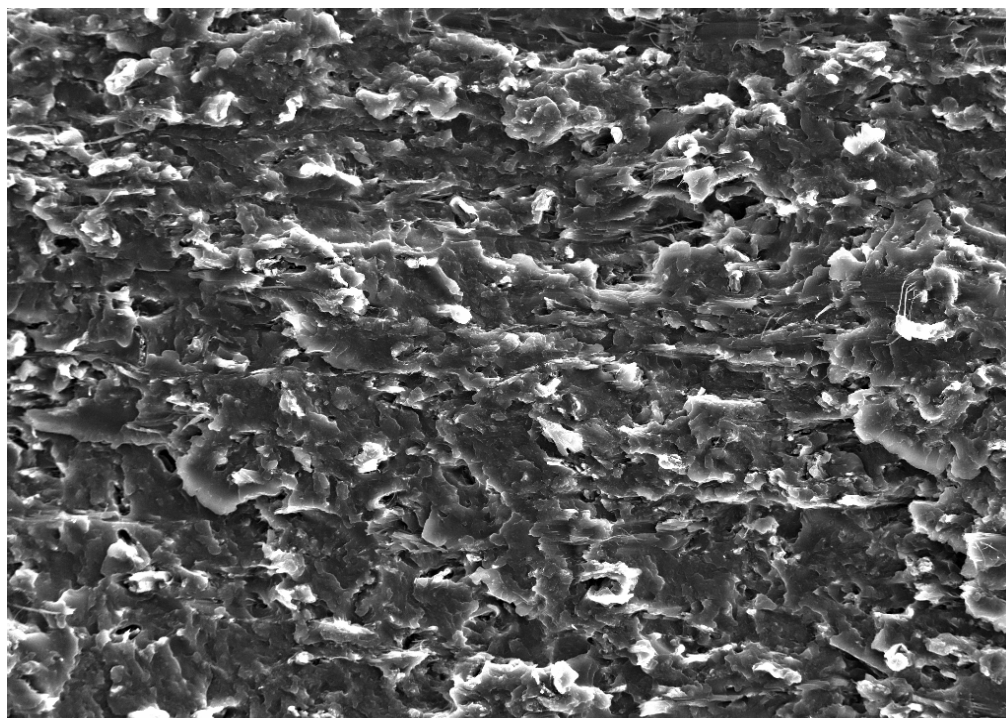


Graf 8. Tahové křivky naměřené pro vysušený PVA (k tabulce 14).

## **Příloha C**

### **Snímky z rastrovací elektronové mikroskopie**

Příloha C obsahuje obrázky 1 až 4.



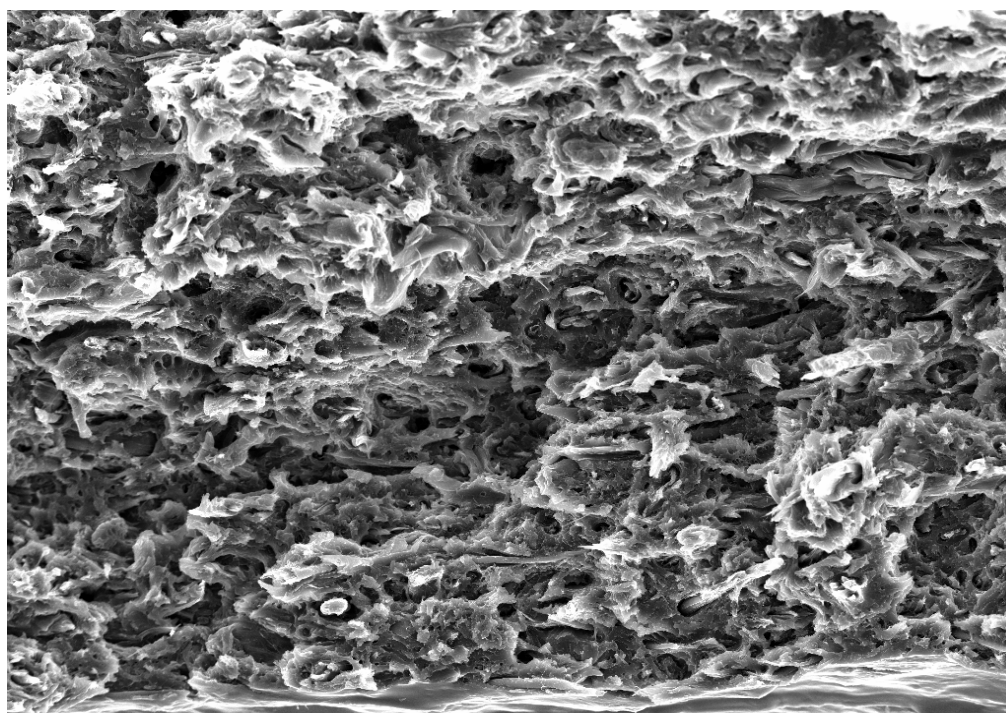
SEM MAG: 360 x  
HV: 30.0 kV  
VAC: HiVac

DET: SE Detector  
DATE: 03/21/06  
Device: 5135

200 μm

Vega ©Tescan  
Digital Microscopy Imaging

Obrázek 1. Lomová plocha s vyčnívajícími kousky vláken. Kompozit typu III.



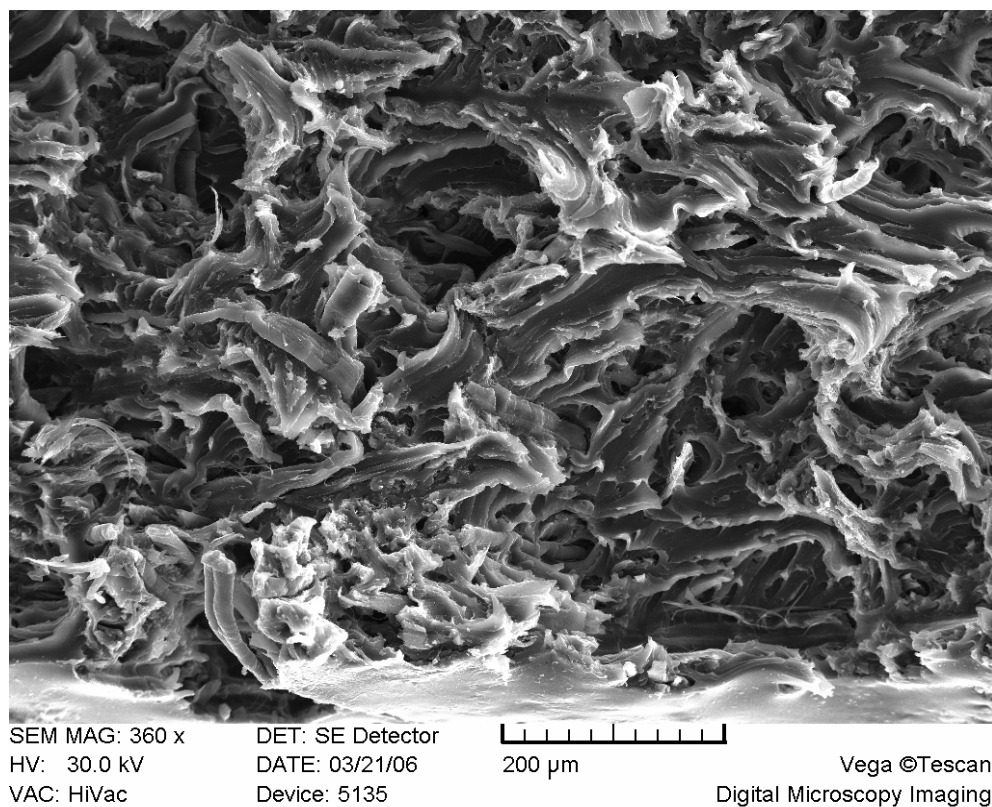
SEM MAG: 360 x  
HV: 30.0 kV  
VAC: HiVac

DET: SE Detector  
DATE: 03/21/06  
Device: 5135

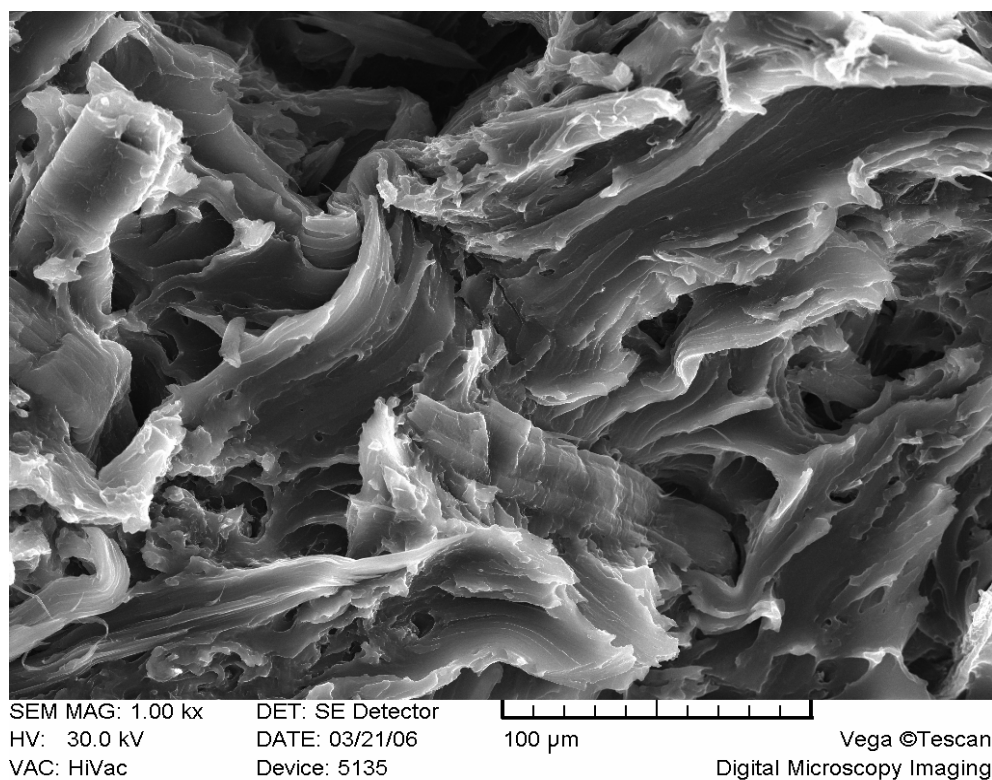
200 μm

Vega ©Tescan  
Digital Microscopy Imaging

Obrázek 2. Lomová plocha s vyčnívajícími kousky vláken. Kompozit typu III.



Obrázek 3. Lomová plocha s vyčnívajícími kousky vláken. Kompozit typu I.



Obrázek 4. Lomová plocha s vyčnívajícími kousky vláken při větším zvětšení. Kompozit typu I.